

UNIVERSITE DE GENEVE
Section de médecine dentaire
Division de prothèse conjointe et partielle
et partielle adjointe
Unité de technologie des matériaux
dentaires

FACULTE DE MEDECINE

Professeur J.N. NALLY

Professeur assistant J.M. MEYER

**ETUDE DILATOMETRIQUE
DES ALLIAGES NON PRECIEUX
ET DES REVETEMENTS UTILISES
POUR LES TRAVAUX DE PROTHESE CONJOINTE**

THESE

présentée à la Faculté de médecine de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur en médecine dentaire

par

François ROUGE

de

CHENE-BOUGERIES (Genève)

Thèse No 339

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE GENEVE
Section de médecine dentaire
Division de prothèse conjointe et partielle
et partielle adjointe
Unité de technologie des matériaux
dentaires

FACULTE DE MEDECINE

Professeur J.N. NALLY

Professeur assistant J.M. MEYER

**ETUDE DILATOMETRIQUE
DES ALLIAGES NON PRECIEUX
ET DES REVETEMENTS UTILISES
POUR LES TRAVAUX DE PROTHESE CONJOINTE**

THESE

présentée à la Faculté de médecine de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur en médecine dentaire

par

François ROUGE

de

CHENE-BOUGERIES (Genève)

Thèse No 339

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1978

La Faculté de médecine, sur le préavis du professeur J.N. Nally et du professeur assistant J.-M. Meyer, autorise l'impression de la présente thèse, sans prétendre par là émettre d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 18 janvier 1978

Le vice-doyen :
André Cruchaud

Thèse No 339



Nous prions les professeurs Jean-Noël Nally et Jean-Marc Meyer de bien vouloir trouver ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour leurs précieux conseils et les encouragements qu'ils nous ont témoignés au cours de cette étude.

Nous remercions également toutes les personnes qui nous ont aidé à mener à bien ce travail :

Mademoiselle Ch. Robert

Madame U. Blet

Mademoiselle Ch. Favey

Madame M. Gleyvod

Monsieur P. Schmidt

Monsieur C. Pecora

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MES FRERES

A ANNE

TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	5
1.1.	Aperçu des problèmes soulevés	5
1.2.	But de la recherche	8
2.	REVUE DE LA LITTERATURE	9
2.1.	Origine des alliages vils à usage dentaire	9
2.2.	Alliages vils pour prothèse conjointe	11
2.2.1.	Alliage nickel-chrome	11
2.2.1.1.	Rôle des composants	11
2.2.1.2.	Composition	13
2.2.1.3.	Durcissement	14
2.2.1.4.	Microstructure	14
2.2.1.5.	Propriétés physiques	15
2.2.1.6.	Propriétés mécaniques	22
2.2.1.7.	Traitements thermiques	24
2.2.1.8.	Soudage	25
2.2.2.	Alliages Co-Cr-Ni-Ta	25
2.2.2.1.	Composition, rôle des composants, durcissement ..	26
2.2.2.2.	Microstructure, changement de phases ..	27
2.2.2.3.	Propriétés physiques	27
2.2.2.4.	Propriétés mécaniques	27
2.2.2.5.	Traitements thermiques	29
2.3.	Les revêtements	29
2.3.1.	Qualités requises	29
2.3.2.	Composition	30
2.3.2.1.	Revêtements à liant phosphaté	31
2.3.2.2.	Revêtements à liant silicate	33
2.3.2.3.	Modificateurs chimiques	33
2.3.3.	Qualités de surface	33
2.3.4.	Réactions à l'interface	34
2.3.5.	Expansion	34
2.3.5.1.	Expansion de prise	35
2.3.5.1.1.	Revêtements au plâtre	35
2.3.5.1.2.	Revêtements au phosphate ou au silicate	36

2.3.5.2.	Expansion hygroscopique	36
2.3.5.3.	Expansion thermique	37
2.4.	Manipulation des superalliages	37
2.4.1.	Modelage de la maquette	37
2.4.2.	Mise en revêtement	40
2.4.3.	Calcination	40
2.4.4.	Coulée	41
2.4.4.1.	Coulée au chalumeau	41
2.4.4.2.	Coulée dans les machines à induction	43
2.4.5.	Coulabilité	44
2.4.6.	Polissage et finition	45
2.4.7.	Toxicité	45
3.	PARTIE EXPERIMENTALE	47
3.1.	Introduction	47
3.2.	Mesure de l'expansion thermique linéaire de 10 alliages Ni-Cr	47
3.2.1.	Réalisation des échantillons	47
3.2.2.	Dilatometre à détection électrique du déplacement	52
3.2.3.	Alliage de référence	55
3.2.4.	Calcul du coefficient d'expansion thermique des alliages ..	55
3.2.5.	Calcul du pourcentage d'expansion thermique des alliages ..	57
3.3.	Mesure de l'expansion thermique linéaire de six revête- ments pour haute fusion	58
3.3.1.	Réalisation des échantillons	58
3.3.2.	Cycles de chauffage	60
3.3.3.	Calcul du coefficient d'expansion thermique des revêtements	61
3.3.4.	Calcul du pourcentage d'expansion thermique des revêtements	61
3.4.	Mesure de l'expansion linéaire de prise de six revête- ments pour haute fusion	61
3.5.	Analyse statistique	63
4.	RESULTATS	
4.1.	Tracés dilatométriques des alliages	65
4.2.	Expansion thermique des alliages	65
4.3.	Tracés dilatométriques des revêtements	67
4.4.	Expansion thermique des revêtements	67
4.5.	Expansion de prise des revêtements	70

5. DISCUSSION DES RESULTATS	73
5.1. Expansion thermique des alliages	73
5.2. Expansion thermique des revêtements	76
5.3. Différences entre les résultats obtenus pour les alliages et pour les revêtements	79
5.4. Analyse des courbes d'expansion thermique des revêtements	80
5.5. Expansion de prise des revêtements	82
5.6. Implications pratiques	83
6. CONCLUSION	87

ANNEXES

I. Valeurs obtenues lors de l'étude dilatométrique des alliages	91
II. Valeurs obtenues lors de l'étude dilatométrique des revêtements ..	95
III. Expansion de prise des revêtements	98

BIBLIOGRAPHIE	103
----------------------------	-----

LISTE DES FIGURES

1. Microstructure d'un alliage d'or, de 2 stellites et de 2 alliages
2. Ni-Cr
2. Courbes d'expansion thermique des différentes formes allotropiques de la silice
3. Tige de coulée selon Jelenko
4. Berceau de coulée selon CMP Industrie
5. Echantillon dilatométrique
6. Montage des maquettes pour les éprouvettes dilatométriques
7. Machine à couler Ducatron et régulateur Variduc
8. Détail de la fondeuse Ducatron : le creuset, le berceau portecylindre et la buse pour le gaz protecteur (Argon)
9. Dilatomètre : tête et four
10. Schéma de fonctionnement du dilatomètre
11. Courbe dilatométrique du Pyros
12. Moule en teflon pour la préparation des échantillons de revêtements
13. Courbe dilatométrique de l'Aurovest : 2 paliers de température
14. Schéma du moule pour les tests d'expansion de prise des revêtements
15. Dispositif pour la mesure de l'expansion de prise des revêtements
16. Tracés dilatométriques des alliages
17. Histogramme de l'expansion thermique des alliages
18. Tracés dilatométriques des revêtements
19. Histogramme de l'expansion thermique des revêtements
20. Courbes de l'expansion de prise des revêtements en fonction du temps
21. Histogramme de l'expansion de prise des revêtements
22. Diagramme d'équilibre du système Ni-Cr
23. Diagramme d'équilibre du système Co-Cr
24. Diagramme d'équilibre du système Co-Cr-Ni
25. Courbes d'expansion thermique des revêtements Ceramigold et Aurovest : mise en évidence des formes allotropiques de la silice
26. Expansion de prise et expansion thermique du revêtement Complete

LISTE DES TABLEAUX

1. Alliages Ni-Cr destinés à la prothèse conjointe
2. Propriétés mécaniques de 2 stellites et de l'or du type IV
3. Composition de 5 alliages Ni-Cr
4. Températures de coulée des alliages étudiés
5. Potentiels d'électrodes de certains éléments
6. Propriétés mécaniques d'un alliage Ni-Cr et d'un alliage auro-céramique
7. Energies libres de formation des oxydes à 1300°C
8. Alliages étudiés
9. Revêtements étudiés
10. Température des cylindres avant la coulée
11. Coefficients d'expansion thermique moyens et pourcentages moyens d'expansion normalisés : alliages
12. Coefficients d'expansion thermique moyens des alliages : classification selon DUNCAN
13. Coefficients d'expansion thermique moyens et pourcentages moyens d'expansion normalisés : revêtements
14. Coefficients d'expansion thermique moyens des revêtements : classification selon DUNCAN
15. Expansion de prise des revêtements après stabilisation
16. Expansion de prise des revêtements : classification selon DUNCAN
17. Ecart observés lors du test d'expansion et prise pour 4 revêtements
18. Comparaison des expansions des alliages, revêtements et porcelaines

1. INTRODUCTION

1.1. Aperçu des problèmes soulevés

Les deux raisons principales qui motivèrent initialement les nombreuses recherches effectuées dans le but de mettre au point des alliages plus économiques à base de métaux vils sont, d'une part, l'épuisement graduel des gisements d'or prévu par le Fonds Monétaire International d'ici une dizaine d'années, et surtout l'augmentation énorme du coût de ce métal, ainsi que d'autres éléments entrant dans la constitution des alliages précieux, à savoir le platine, l'argent et le palladium.

La progression du prix de l'or peut se résumer ainsi : sur le marché officiel, le prix de l'once, fixé à 35 dollars depuis 1934 est passé à 42.22 dollars en 1973. Quant aux valeurs du marché libre, elles ont subi une progression beaucoup plus impressionnante encore puisque l'once d'or valait déjà 50 dollars en 1972, plus de 100 dollars en 1973, le cap des 150 dollars étant franchi en 1974, puis celui des 200 dollars, pour revenir à la fin 1977 à une valeur de 133 dollars l'once, soit environ 11.400.- francs le kilo.

Cependant, si les contingences économiques ont été initialement la principale motivation pour le développement d'alliages non précieux comme substitut des alliages d'or, il est apparu après coup que les avantages des alliages vils peuvent aussi résider dans certains aspects de leurs caractéristiques mécaniques, comme par exemple leur module d'élasticité.

L'ensemble des alliages non précieux utilisés en médecine dentaire peut être subdivisé en trois grandes catégories, selon les utilisations auxquelles ils sont destinés :

- a) Les superalliages à base de Cobalt-Chrome et de Nickel-Chrome destinés à remplacer les alliages précieux dans les travaux de prothèse adjointe, respectivement de prothèse conjointe : ce sont les seuls alliages que nous étudions dans ce travail;
- b) les aciers inoxydables, utilisés en orthodontie, mais jamais coulés pour des réalisations prothétiques;
- c) les alliages à base d'argent, de cuivre, d'étain, utilisés surtout au laboratoire (par exemple coiffe de report en Ag), qui sont trop peu résistants au ternissement et trop mous pour la confection de ponts et de couronnes.

La famille des superalliages a pour origine la découverte réalisée en 1913 par Elwood HAYNES d'un alliage à base de Co-Cr, nommé Stellite pour rappeler l'étoile, emblème de la firme DELORO pour laquelle travaillait ce chercheur. Les excellentes propriétés mécaniques de cet alliage, ainsi que sa grande résistance aux températures élevées, expliquent le succès qu'il a remporté, d'abord au cours de la première guerre mondiale, pour l'usinage des obus, et ensuite pour de très nombreuses applications industrielles, notamment pour la confection de pièces de moteurs et de turbines.

Depuis que la composition des stellites est tombée dans le domaine public, de nombreuses firmes ont entrepris de fabriquer des alliages dérivés de la formule de base; c'est ainsi qu'en 1932, les laboratoires AUSTENAL, à Chicago, mirent au point le Vitallium, destiné aux chirurgiens et orthopédistes pour la réalisation des pièces d'ostéosynthèse, et utilisé par la suite pour la coulée des châssis de prothèses amovibles. Les alliages de ce type ont peu à peu remplacé l'or, grâce à leurs qualités de résistance mécanique, de dureté et de légèreté, qui ont permis de couler des châssis plus minces et plus légers sans que leur résistance en souffre.

Par contre, la très grande dureté et surtout le manque de ductilité de ces alliages à base de Co ne permettaient pas leur emploi pour les travaux de prothèse conjointe; toutefois, les recherches n'ont pas été abandonnées et ont notamment conduit au remplacement progressif du Co par le Ni, ce qui a permis d'accroître la ductilité des alliages sans altérer les autres propriétés mécaniques. C'est pourquoi nous adoptons dans ce travail le terme de superalliage pour désigner également les alliages à base de Ni et de Cr.

Actuellement, les alliages vils destinés aux reconstructions scellées disponibles sur le marché sont les suivants :

a) <i>alliages destinés à la technique ceramo-métallique :</i>		
GEMINI II	fabriqué par	KERR (USA)
JELBON		JELENKO (USA)
RYCO AR 1		COURTIN LTD (ANGLETERRE)
TICON		CMP INDUSTRIES (USA)
ULTRATEK		ULTRATEK (USA)
VICTORY		UNITEK (USA)
WIRON S		BREMER GOLDSCHLAGEREI (ALLEMAGNE)
b) <i>alliages destinés à la prothèse conventionnelle :</i>		
DUCINOX	fabriqué par	UGINE CARBONE (FRANCE)
HOWMEDICA III		AUSTENAL (USA)
LITE CAST		WILLIAMS GOLD REFINING (USA)

Tableau 1. Alliages Ni-Cr destinés à la prothèse conjointe

Cette liste n'est pas exhaustive, de nouveaux produits faisant leur apparition à une fréquence relativement élevée.

Les grands moyens mis en oeuvre pour créer des alliages vils à usage dentaire sont encore assez mal récompensés et ces alliages n'ont pas la large utilisation à laquelle on pourrait s'attendre en considérant leurs qualités et leur prix de revient. Les raisons principales de ce relatif manque de succès sont d'une part la méfiance de nombreux techniciens et médecins-dentistes et le peu d'envie qu'ils ont de modifier leurs habitudes et une méthode de travail bien au point, mais surtout les réels problèmes que pose la manipulation de ces alliages.

En effet, si les températures de fusion élevées peuvent être atteintes au moyen du chalumeau oxy-acétylénique, les résultats obtenus par cette méthode sont peu satisfaisants, du point de vue de la qualité de la coulée; de plus, la dureté élevée des superalliages augmente la difficulté du travail de finition.

Enfin, n'oublions pas que le beryllium, introduit dans les alliages à base de Ni-Cr pour abaisser leur température de fusion, affiner leur grain et accroître leur ductilité ainsi que leur résistance mécanique, peut représenter un risque pour le technicien effectuant la finition des pièces coulées, les poussières de cet élément pouvant provoquer des atteintes au niveau de la peau et du système respiratoire.

La fusion des superalliages peut s'effectuer, nous venons de le relever, avec le chalumeau oxy-acétylénique, mais seuls les systèmes de fonte par des machines à induction, qui sont onéreuses et d'un maniement plus délicat que le chalumeau permettent d'obtenir des pièces coulées de qualité satisfaisante, que nous définirons selon les critères suivants :

- *coulée exempte de porosité*, ce qui nécessite d'une part une fusion sans surchauffe et la maîtrise totale des phénomènes de pression de retour (back-pressure) au moment de la coulée, et d'autre part une bonne compatibilité chimique entre le revêtement et le métal à couler;
- *grande fidélité dimensionnelle*, afin qu'il n'y ait pas à ajuster les bords de la pièce coulée aux limites des préparations, ce travail de brunissage étant difficilement réalisable avec les superalliages, en raison de leur très grande dureté.

Si les alliages vils doivent un jour supplanter les alliages d'or pour la réalisation de ponts et de couronnes, il faut qu'en plus de ces résultats satisfaisants au niveau de la coulée, ils présentent pour les propriétés suivantes des valeurs au moins aussi bonnes que celles des alliages précieux :

- résistance mécanique
- résistance au ternissement et à la corrosion

- possibilité de soudage
- liaison ceramo-métallique
- tolérance du milieu buccal.

1.2. But de la recherche

La fidélité dimensionnelle dépendant en partie des possibilités de compensation des contractions des alliages au moment de la coulée et du refroidissement, nous avons entrepris cette étude dans le but de mesurer le coefficient d'expansion thermique d'un certain nombre d'alliages vils actuellement sur le marché.

Il nous a paru nécessaire de mesurer également l'expansion de prise et le coefficient d'expansion thermique de quelques revêtements destinés à la coulée de ces alliages, ces deux expansions constituant les principaux facteurs qui permettent de compenser la forte contraction que subissent les alliages vils après la coulée.

Ce travail représente la première étape dans l'acquisition d'une technique de mise en oeuvre des alliages vils satisfaisant aux critères de réussite énoncés plus haut.

2. REVUE DE LA LITTÉRATURE

Face à l'abondance et à la diversité des recherches effectuées dans le but de mettre au point des alliages plus économiques que les alliages d'or pour la réalisation de travaux prothétiques scellés, il nous a paru nécessaire d'effectuer une synthèse des données concernant leurs propriétés et leur manipulation. Nous consacrons également un chapitre aux revêtements, dont l'emploi judicieux est une condition absolue pour l'obtention de coulées précises et exemptes de porosités.

2.1. Origine des alliages vils à usage dentaire

Comme il a déjà été dit dans l'introduction, l'origine des alliages vils à usage dentaire remonte à la découverte réalisée en 1913 par Elwood HAYNES d'un alliage contenant 43% de cobalt, 34% de chrome, 19% de tungstène et 2% de carbone. Les premières applications de cet alliage appelé Stellite furent réalisées durant la première guerre mondiale, puisqu'il servit d'une manière intensive à l'usinage d'obus et de pièces d'artillerie. Par la suite, les applications industrielles se firent de plus en plus nombreuses et cet alliage fut utilisé pour confectionner des pièces de moteurs, de turbines, ou des pièces de précision résistant beaucoup mieux à l'échauffement et à la corrosion que les aciers utilisés jusqu'alors. (36)

Dès que la composition du Stellite fut tombée dans le domaine public, de nombreuses firmes lancèrent sur le marché des alliages dérivés de la formule de base : ainsi les laboratoires AUSTENAL mirent au point en 1932, le Vitallium, dont la licence de fabrication fut achetée par KRUPP qui réalisa ensuite le Wisil. Mentionnons également le Nobilium, le Virilium, le Croform et le Ducinium. (38)

Les propriétés mécaniques des stellites sont assez complexes à définir et leurs valeurs varient selon les méthodes de mesures utilisées.

Dans le tableau suivant nous donnons les valeurs moyennes des propriétés mécaniques du plus ancien des alliages au cobalt-chrome, le Vitallium, comparées à celles de l'un des plus récents, le Durallium LG, et à celles d'un or du type IV, à l'état recuit et durci. (36, 38, 34)

Grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques et à leur passivité vis-à-vis des tissus et liquides du corps humain, ces alliages furent utilisés en chirurgie et en orthopédie, sous forme de plaques, vis, clous et implants, avec un succès tel que d'autres utilisations leur furent trouvées,

Tableau 2. Propriétés mécaniques de 2 stellites et de l'or du type IV

<u>ALLIAGES</u>	<u>DURETE</u> DPH BRINELL	<u>LIMITE ELASTIQUE</u> MN/m ²	<u>CHARGE RUPTURE</u> MN/m ²	<u>ALLONGEMENT</u>	<u>DENSITE</u>
VITALIUM (a)	388	496	641	1,5 %	8,1
DURALIUM LG (a)	300	413	671	10 %	8,2
OR RECUIT type IV (b)	130-160	240 - 323	412 - 515	4 - 25 %	~ 19
OR DURCI type IV (b)	210-235	412 - 637	686 - 828	1 - 6 %	~ 19

- (a) Asgar k.; Teechow B.O.; Jacobson J.M.: A new alloy for partial dentures. J. Prosthet. Dent 23 : 36-43 1970
 (b) Phillips R.W. : Skinner's Science of Dental Materials 7th Edit. W.B. Saunders & Co. 1973 p. 388.

notamment en médecine dentaire pour la confection des châssis coulés servant d'armature aux prothèses adjoindes.

La grande rigidité de ces alliages permet de couler des pièces plus minces, par conséquent plus légères et moins encombrantes pour le patient, sans diminution de leur résistance. Cette grande rigidité s'accompagne d'une dureté élevée et d'une ductilité peu importante; cette dernière propriété limite fortement l'emploi de ces alliages à base de cobalt-chrome dans le domaine de la prothèse conjointe, car elle ne permet pas l'ajustage final des couronnes sur les modèles par brunissage.

C'est essentiellement dans le but d'augmenter cette ductilité sans nuire aux autres propriétés de l'alliage qu'ont été entreprises ces dernières années de nombreuses recherches concernant les alliages cobalt-chrome.

2.2. Alliages vils pour prothèse conjointe

L'augmentation de ductilité des superalliages est devenue possible par le remplacement progressif du cobalt par du nickel.

Actuellement, tous les alliages vils destinés aux travaux prothétiques scellés sont à base de nickel-chrome (entre 60 et 75% de Ni, entre 10 et 20% de Cr), la seule exception étant l'alliage Co-Cr-Ni-Ta expérimenté par H. MOHAMED et K. ASGAR (2) (27 (28) qui fait l'objet d'un chapitre séparé, puisqu'il possède des propriétés différentes des alliages à base de Ni-Cr.

2.2.1. Alliages nickel-chrome

Les alliages Ni-Cr sont constitués dans une proportion de 80 à 90% par un mélange à base de Ni-Cr, les 10 à 20% qui restent étant formés par de nombreux éléments d'addition, rendant la composition des superalliages fort complexe : pour comprendre la raison de cette complexité, il est nécessaire de citer les caractéristiques principales des éléments composant cette famille d'alliages.

2.2.1.1. Rôle des composants

a) *NICKEL* :

Ce métal représente à lui seul 60 à 80% de la composition des alliages vils destinés à la prothèse conjointe (65% dans le DUCINOX; 80,5% dans l'ULTRATEK). Son système de cristallisation est cubique à face centrée (rappelons que dans les alliages Co-Cr-Ni, c'est la phase CFC qui est la phase ductile), sa température de fusion est de 1445°C. Quant à ses propriétés mécaniques, elles sont les suivantes : (4)

— limite élastique	:	157 MN/m ²
— charge de rupture	:	461 MN/m ²
— module d'élasticité	:	206 x 10 ³ MN/m ²
— allongement	:	40 %
— dureté Brinell	:	110

Ces deux dernières valeurs, ainsi que le système de cristallisation CFC expliquent pourquoi le Ni a remplacé le Co dans les superalliages destinés à la prothèse conjointe : sa ductilité élevée permet le brunissage des pièces coulées et leur adaptation aux limites des préparations, alors que sa dureté peu élevée rend le travail de finition plus aisé.

(b) *CHROME* :

Représentant 10 à 20% de la composition des superalliages Ni-Cr, ce métal cristallise selon le système CFC. Son point de fusion est de 1093°C, sa dureté Brinell 110. La présence de cet élément dans les superalliages répond à un objectif essentiel : il augmente leur résistance au ternissement et à la corrosion. Cette dernière propriété s'explique par le mécanisme suivant : très sensible à l'oxydation en raison d'un potentiel de dissolution très faible, le Cr forme à la surface de l'alliage une mince couche d'oxyde qui rend l'alliage passif en l'isolant du milieu extérieur.

La formation et la pénétration de cet oxyde de Cr (Cr_2O_3) ainsi que de l'oxyde de Ni (NiO) dans la porcelaine lors de sa cuisson sur le métal diminuent fortement le coefficient d'expansion thermique de la porcelaine, ce qui nuit à la liaison chimique ceramo-métallique. (24)

(c) *MOLYBDENE ET TUNGSTENE* :

Ces deux métaux sont des durcisseurs; pour les alliages destinés aux travaux de prothèse fixe, on préfère ajouter du Mo (3 à 6%) plutôt que du W, car la présence de ce dernier diminue beaucoup la ductilité de l'alliage.

(d) *MANGANESE ET SILICIUM* :

Ce sont également des durcisseurs, mais leur présence dans les alliages à base de Ni-Cr est destinée avant tout à empêcher leur oxydation durant la fusion.

(e) *BORE* :

Cet élément est destiné à empêcher l'oxydation lors de la fusion; il augmente l'intervalle de fusion en réduisant la température du solidus, et augmente fortement la dureté des superalliages. (15) (4).

(f) *FER, CUIVRE BERYLLIUM, ALUMINIUM :*

Tous ces éléments sont des durcisseurs, principalement l'Al qui forme avec le Ni un composé intermétallique Ni_3Al . Le Be est destiné surtout à diminuer la température de fusion et à affiner le grain de l'alliage. Nous verrons plus loin les problèmes de toxicité que pose ce métal.

(g) *CARBONE :*

Parmi tous les éléments présents dans les alliages vils, c'est le C qui pose le plus de problèmes : de très petites variations de sa concentration affectent de manière très sensible la résistance mécanique, la dureté et la ductilité de ces alliages. Le C peut former avec pratiquement tous les constituants de ces alliages des précipités de carbures qui augmentent très fortement leur dureté, à tel point qu'ils en deviennent cassants. L'importance de ce problème devient évidente si l'on songe qu'il est très difficile, voire impossible de contrôler exactement l'apport de C lors de la fusion. Le même problème se pose avec l'azote et l'oxygène de l'air ambiant et c'est pour éviter ces contaminations qu'il est préférable de couler les superalliages à l'abri de flammes et dans une atmosphère neutre; ces conditions peuvent être réalisées dans des machines à induction, et par l'emploi d'un gaz protecteur (Argon)

2.2.1.2. Composition

La composition exacte des superalliages reste généralement un secret de fabrication. Voici toutefois à titre d'exemple la composition de 5 alliages Ni-Cr actuellement sur le marché :

Tableau 3. Composition de 5 alliages Ni - Cr

Alliages		Ni	Cr	Co	Mo	Mn	Al	Si	Fe	Be	Autres
Ducinox	(1)	65	22					?	10		C.B. ?
Lite Cast	(2)	Balance	15-20	12-16		0.2					Sn, Nb, La
Ticon	(3)	70	16		5	4	2.6	0.8	0.4	0.5	C.
Ultratek	(4)	80.5	11.4	0.5	2	0.02	2.2		2	1.6	Ti, Cu, Ag, Au B
Wiron S	(2)	70	16		4.8	3.5	4		04		

- (1) Fiche technique communiquée par Ugine Carbone.
- (2) J.M. Meyer : Communication personnelle.
- (3) Bunisset P.: Thèse, Faculté de Chirurgie Dentaire, Aix - Marseille 1972
- (4) Moffa J. et al.: J. Prosth. Dent 30 (4) : 424 - 41 1973

2.2.1.3. Durcissement

Nous avons vu plus haut que certains éléments ont une influence très marquée sur le durcissement des superalliages. La concentration de certains d'entre eux est en grande partie sous la dépendance de la manipulation de l'alliage, donc trop difficile à contrôler pour qu'on puisse les utiliser comme durcisseurs; c'est le cas du carbone, de l'oxygène et de l'azote qui sont apportés à l'alliage lors de sa fusion par la flamme d'un chalumeau.

Pour contrôler le durcissement, on cherche à introduire dans les superalliages des éléments qui précipitent avec les métaux de base sous forme de composés intermétalliques. Le Ni peut former de tels composés avec l'Al, le Ti et le Ta, mais les compositions citées ci-dessus montrent qu'on ne trouve pas de Ta et seulement des traces de Ti dans les superalliages à base de Ni-Cr; en revanche, on trouve en moyenne 2 à 4% d'Al formant comme on l'a vu un composé intermétallique Ni-Al avec le Ni, augmentant ainsi d'une manière sensible la limite élastique et la charge de rupture de l'alliage. (27, 28)

2.2.1.4. Microstructure

L'examen de la microstructure des superalliages révèle la prédominance de grains plus gros que ceux des alliages précieux (cf fig. 1), avec des noyaux de carbures qui précipitent au niveau des joints de grains, d'une manière continue ou sous forme d'îlots dispersés. La ductilité des superalliages est diminuée d'une manière très nette si ces carbures précipitent d'une manière continue le long des joints de grains, car dans le cas où une contrainte est exercée sur l'alliage, les précipités provoquent des interférences dans le glissement des plans cristallins (slip interférence) : la contrainte provoque alors une fracture fragile au lieu de la déformation plastique propre aux matériaux ductiles.

En revanche, une microstructure révélant des précipités de carbures continus le long des joints de grains correspond à une surface de coulée plus lisse et plus propre que dans le cas d'une précipitation en îlots dispersés. (34, 35)

Dans la pratique, la microstructure des alliages vils est difficile à contrôler, en raison de l'apport de carbone en quantité variable lors de la fusion du métal; d'une manière générale, on peut affirmer que plus la température de fusion est élevée et le métal refroidi rapidement, plus grande est la tendance à la précipitation de carbures d'une manière discontinue, donc plus grande est la ductilité de l'alliage (35). Toutefois, n'oublions pas que la surchauffe de l'alliage a comme résultat une coulée incomplète et d'une mauvaise qualité de surface en raison d'une réaction entre le métal et le revêtement. Pour éviter de modifier d'une coulée

à l'autre la microstructure des superalliages, et par conséquent leurs propriétés mécaniques, il est recommandé d'utiliser un système de fusion par induction dans une atmosphère protectrice (gaz d'argon), qui ne contamine pas l'alliage.

Figure 1. Microstructures d'un alliage d'or, de 2 stellites et de 2 alliages Ni-Cr (grossissement 250 x)



Prot-Auro 22 (suite Fig. 1 : voir p. 16)

2.2.1.5. Propriétés physiques

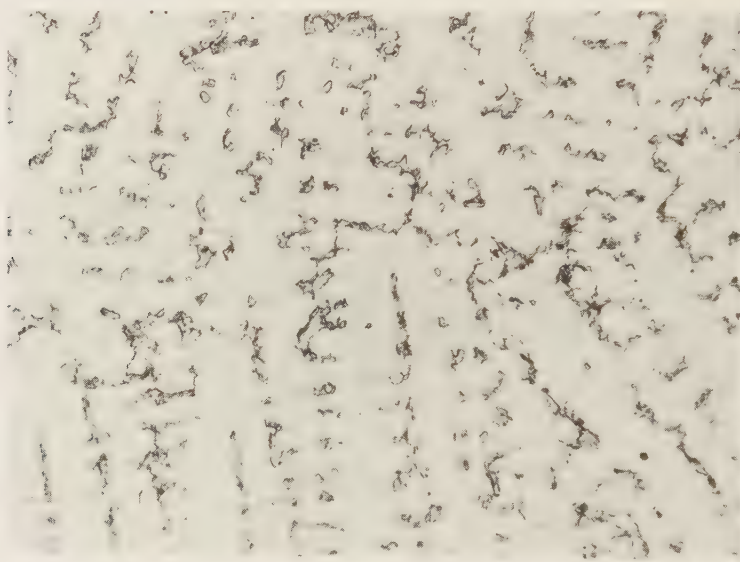
(a) *Température de coulée*

Les températures de coulée recommandées par les fabricants sont les suivantes :

Tableau 4. Température de coulée des alliages étudiés

GEMINI II	1280°C
RYCO AR 1	1315°C
DUCINOX	1320°C
VICTORY	1343°C
JELBON	1343°C
TICON	1345°C
ULTRATEK	1370°C
WIRON S	1380°C
HOWMEDICA	1425°C

Figure 1 (suite) Microstructures d'un alliage d'or, de 2 stellites et de 2 alliages Ni-Cr

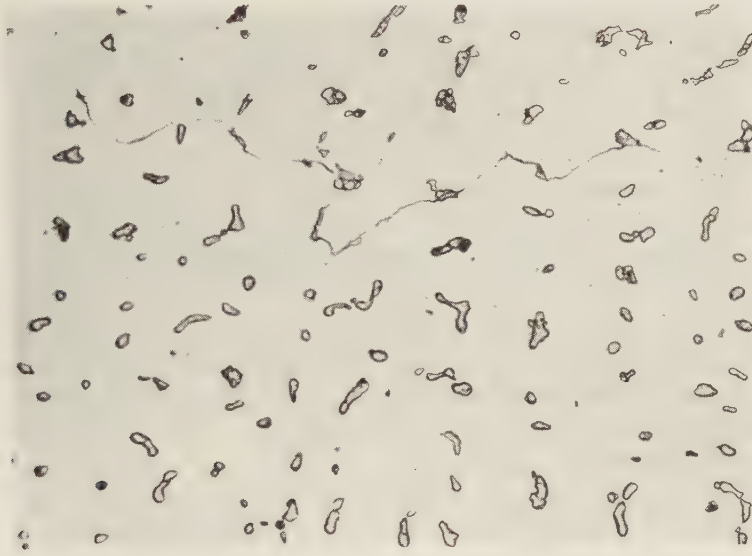


Vitallium



Wironium

Figure 1 (suite) Microstructures d'un alliage d'or, de 2 stellites et de 2 alliages Ni-Cr



Howmedica III



Wiron S

Ces températures sont situées entre le solidus et le liquidus de chaque alliage, puisque la coulée s'effectue lorsque le métal est à l'état pâteux. Notons que, de toutes manières, ces températures sont relativement inférieures à celle de l'alliage binaire Ni-Cr, lequel montre pour des concentrations de 60 à 80% de Ni et 20 à 40% de Cr un liquidus entre 1400 et 1450°C et un solidus entre 1370 et 1400°C (voir diagramme de phase de l'alliage binaire Ni-Cr, page 74).

Bien que les températures de coulée de tous ces alliages soient relativement proches, les fabricants ne sont pas unanimes quant au meilleur système de fonte. Pour le Victory, c'est le chalumeau oxy-propane qui est recommandé, pour le Wiron S, le chalumeau oxy-acétylénique.

Tous les autres alliages peuvent être fondus avec le chalumeau oxy-acétylénique ou avec des systèmes à induction. Nous verrons dans la partie de cette revue bibliographique consacrée à la manipulation des superalliages que les meilleures coulées sont presque toujours réalisées dans des fours à induction.

(b) *Retrait de coulée*

Le retrait total de coulée correspond à trois contractions successives, expliquées selon deux théories différentes : dans leur ouvrage de base, PEYTON et CRAIG (34) citent tout d'abord la contraction de la cire entre le modelage de la maquette et sa mise en revêtement; puis la contraction de l'alliage inhérente au changement d'état (passage liquide-solide) et enfin, la contraction thermique (due au refroidissement) à l'état solide, due au coefficient thermique de l'alliage.

PHILLIPS quant à lui (35) ne tient pas compte de la contraction de la cire, mais il introduit le phénomène de contraction thermique qui se produit entre la température à laquelle le métal est chauffé lors de sa fusion et son liquidus (contraction thermique à l'état liquide); il cite ensuite la contraction due au changement d'état (contraction de solidification) et celle qui a lieu entre le solidus et la température ambiante (contraction thermique à l'état solide).

Il est certain que la contraction de la maquette de cire entre le modelage et la mise en revêtement existe, on lui attribue une valeur maximum de 0,4% (44); mais cette contraction ne fait pas partie du retrait de coulée proprement dit, puisqu'elle ne fait pas intervenir l'alliage. Quant à la contraction qui a lieu entre la température à laquelle le métal est chauffé et son liquidus, elle n'a aucune importance pratique dans un système de coulée sous pression, puisqu'elle est compensée par l'apport de métal en excès par rapport à la maquette à couler (culot et tige de coulée).

Etudions maintenant les deux contractions que subit le métal lorsqu'il a pénétré dans le moule. La contraction inhérente au passage de

l'état liquide à l'état solide est appelée contraction de solidification; selon PEYTON et CRAIG, cette contraction est négligeable si la maquette possède une tige de coulée et des événements permettant un apport adéquat de métal. PHILLIPS pour sa part cite les mesures effectuées en 1928 par COLEMAN (National Bureau of Standards) dans le but de déterminer la contraction de refroidissement. Après la coulée dans des moules pré-calibrés (cylindres de faible diamètre) d'un très grand nombre d'alliages de compositions variées, la valeur moyenne observée dans cette étude atteint 1,25% de la longueur initiale : appelée "contraction linéaire de coulée", elle englobe la contraction de solidification et la contraction thermique à l'état solide. C'est cette valeur que reprend BUNISSET dans son étude (4).

Entre le moment où le métal est entièrement solidifié et celui où il atteint la température ambiante, il se produit en effet une contraction, dont la valeur est donnée par le coefficient thermique de contraction propre à chaque alliage.

Pour lui donner un ordre de grandeur, voici les valeurs moyennes citées dans la littérature (cf note en bas de page 20) :

or 100%	:	contraction à l'état solide	1,76% (PHILLIPS)
alliages d'or	:	" " "	1,25 à 1,70% (PEYTON et CRAIG)
or + Ni 10%	:	" " "	1,91% (PEYTON et CRAIG)
Co-Cr et Ni-Co	:	contraction de coulée	2,3% (PEYTON et CRAIG)

Il est bien clair que les valeurs plus élevées des superalliages correspondent à leurs températures de fusion plus élevées que celles des alliages d'or.

A première vue, il peut sembler curieux que le retrait moyen observé après la coulée d'un alliage quelconque soit inférieur à la somme des deux valeurs théoriques du retrait dû au changement d'état et de la contraction thermique à l'état solide : ceci est dû au fait que la couche qui se solidifie la première, contre la paroi du moule (parce que ce dernier est plus froid que le métal en fusion), adhère à la paroi tant qu'elle est trop faible pour se contracter indépendamment, et qu'ainsi la contraction de solidification réelle est inférieure à la valeur théorique. Ce phénomène a d'autant plus d'importance que la surface de la pièce coulée est grande par rapport à son volume, ce qui a pour conséquence pratique que le retrait total de coulée est moins important pour un châssis de prothèse adjointe que pour une couronne ou un pont.

Ce qui ressort de cette étude de la littérature, c'est que seules les valeurs de 1,7% pour la contraction thermique à l'état solide des alliages d'or, et de 2,3% pour la contraction totale de coulée des superalliages (Co-Cr et Ni-Cr) sont actuellement disponibles. Ce sont ces chiffres qui nous servent de base pour l'étude des possibilités de compensation par les revêtements.

(c) *Résistance au ternissement et à la corrosion :*

Après polissage, les alliages vils présentent un aspect gris brillant semblable à celui du platine. Malheureusement, la résistance au ternissement et à la corrosion de ces alliages est moins bonne que celle des alliages de métaux nobles.

Le ternissement ne touche que la surface de la pièce coulée, provoquant sa coloration, une perte de son éclat métallique et une altération de son lustre, surtout au niveau des dendrites, mais également au niveau des joints de grains. Les causes du ternissement sont nombreuses : plaque dentaire et tartre, microorganismes producteurs de pigments, certains médicaments, porosités à la surface de l'alliage, inhomogénéité de l'alliage; le ternissement peut constituer la première étape du phénomène de corrosion, c'est-à-dire de détérioration du métal par réaction avec son environnement.

Une étude réalisée par WIRTHNER (46) montre que les alliages vils, bien que moins résistants que les alliages précieux face au ternissement, n'ont pas tous le même comportement : certains alliages résistent bien (dans cette étude, ce sont le HOWMEDICA III, le WIRON S et le DUCINOX), alors que d'autres ne sont pas satisfaisants (GEMINI II et RYCO ARI).

On distingue deux types de corrosion (PHILLIPS, 7th éd. p. 290-291) : la corrosion chimique, caractérisée par la réaction des éléments métalliques avec des éléments non métalliques, avec formation en général d'oxydes, de sulfures, d'halogénures, etc..., et la corrosion électrochimique, très souvent associée à la corrosion chimique. La corrosion électrochimique est causée par le courant électrique dû aux différences de potentiel existant soit entre un métal et la solution dans laquelle il est plongé, soit entre deux métaux de natures différentes, soit encore entre des inhomogénéités d'un même alliage (micropiles). L'intensité de ce courant de corrosion est proportionnelle à la quantité de métal passant en solution, donc à l'importance de la dégradation de ce métal.

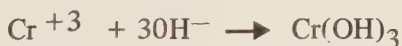
NOTE : Il est extrêmement difficile de donner une signification exacte aux valeurs citées dans la littérature : souvent présentées sous le terme de "contraction de coulée" (Casting shrinkage), elles peuvent être comprises soit comme la somme de la contraction de solidification et de la contraction thermique à l'état solide, soit uniquement comme la contraction thermique à l'état solide.

La tendance à la corrosion est en relation avec le potentiel d'électrode des éléments constitutifs de l'alliage, qui se mesure par la différence de potentiel entre l'élément métallique considéré et une électrode standard d'hydrogène dans une solution normale d'hydrogène (pHO) (43).

Tableau 5. Potentiels d'électrode de certains éléments

potentiel cathodique				référence	potentiel anodique			
Au	Pt	Ag	Cu	H	Fe	Ni	Cr	Al
-1,50	-1,20	-0,8	-0,3	0,00	+0,045	+0,23	+0,74	+1,66

Ce tableau indique clairement que les éléments constituant les alliages dentaires vils sont naturellement oxydables, contrairement aux alliages nobles. Néanmoins, si un alliage Ni-Cr, ou Co-Cr, contient une quantité suffisante de chrome (quantité "critique"), cet alliage résiste mieux à la corrosion que son constituant principal seul, Ni ou Co. (43) En effet, l'élément le plus oxydable, le chrome, forme alors aisément un film protecteur adhérent, selon les réactions :



et l'alliage est ainsi rendu passif. Le phénomène est identique à celui observé avec les aciers inoxydables au chrome. Dans le cas des alliages Ni-Cr, la concentration critique de chrome se situe entre 16 et 32% (28).

Pour réduire la dégradation en bouche des travaux réalisés avec des superalliages, il faut que ces derniers soient aussi homogènes que possible (ce qui proscrit le refroidissement brutal après la coulée) et parfaitement polis pour empêcher une altération de la surface.

(d) Densité :

La densité des alliages vils, qu'ils soient à base de Co-Cr ou de Ni-Cr, se situe entre 7 et 9 gr/cm³, c'est-à-dire moins de la moitié de celle des alliages d'or. Cette faible densité représente une difficulté pour la coulée, puisque sous une pression identique, un alliage de faible poids spécifique aura tendance à pénétrer moins rapidement et avec moins de force dans

le moule, tendant ainsi à se solidifier avant d'avoir rempli totalement celui-ci. Pour éviter cet inconvénient, tous les fabricants s'accordent à prescrire l'utilisation de tiges de coulée de plus gros diamètre et une tension de la fronde supérieure à celle utilisée pour la coulée d'alliages précieux.

2.2.1.6. Propriétés mécaniques

A titre d'exemple, les propriétés mécaniques de l'alliage Wiron S (Ni-Cr) sont données dans le tableau suivant en les comparant à un alliage d'or pour la technique ceramo-métallique, le Jelenko "O".

Tableau 6. Propriétés mécaniques d'un alliage Ni-Cr et d'un alliage auro-céramique

Propriétés mécaniques	Ni-Cr (Wiron S) (1)	Or Jelenko "O" (1)
Charge de rupture (MN/m ²)	707	492
Limite élastique (MN/m ²)	620	401
Module d'élasticité (MN/m ²)	18.15 x 10.4	8.83 x 10.4
Allongement (%)	5.9	9.1
Dureté Wickers	315	161
Densité (gr/cm ³)	8.0	18.3
Liaison ceramo-métallique (MN/m ²)	88.3	92.5

(1) Moffa J.P. Report of mechanical and physical properties of a base metal alloy : Wiron S. 1976. Non publié.

(a) Dureté

Pour déterminer la dureté d'un alliage, qui est un indice de sa résistance à la pénétration, on mesure l'empreinte que forme à sa surface une pointe dure en acier ou en diamant appliquée avec une certaine force verticale. La réaction des matériaux aux divers types d'éléments pénétrants varie et il n'est pas possible d'établir une corrélation générale entre les valeurs obtenues selon les divers systèmes, ce qui explique l'existence de plusieurs échelles.

(b) Limite élastique

Sur une courbe exprimant la déformation d'un matériau en fonction de la contrainte subie, la limite élastique représente la limite au-delà de laquelle la contrainte imposée entraîne une déformation permanente du matériau testé (déformation plastique).

Généralement les alliages Ni-Cr possèdent une limite élastique supérieure à celle des alliages d'or durcis; une exception est représentée

par le HOWMEDICA III qui, rappelons-le, est un alliage Ni-Cr destiné aux travaux de prothèse conjointe sans recouvrement de porcelaine.

(c) *Charge de rupture*

La charge de rupture (ou limite de rupture) représente la charge maximum supportée par le matériau testé au moment de sa rupture. La contrainte correspondante est obtenue en divisant les charges (en Newtons) par le diamètre de l'éprouvette (en mm^2).

(d) *Module d'élasticité*

C'est une mesure de la rigidité d'un matériau : plus un matériau est rigide, plus faible sera sa déformation élastique pour une charge donnée. Pour les alliages destinés aux travaux prothétiques scellés, et surtout pour la réalisation de bridges de longue portée, il importe que cette valeur soit très élevée afin d'éviter les risques de flexion. Le module d'élasticité peut être déterminé, soit en soumettant une éprouvette de l'alliage étudié à une sollicitation dynamique représentée par des vibrations de fréquences croissantes, soit plus simplement à partir de la courbe contrainte — déformation.

La valeur nettement supérieure du module d'élasticité des alliages Ni-Cr par rapport à celui des alliages d'or représente un avantage appréciable; elle permet la réalisation de bridges de longue portée d'un dessin plus fin et avec des coiffes de moindre épaisseur. De plus, pour la technique céramo-métallique, le risque de déformation de l'armature (flexion due aux forces de mastication) provoquant des éclatements du revêtement de porcelaine est diminué.

(e) *Allongement*

Le pourcentage d'allongement d'un alliage est une indication de sa ductilité; c'est une valeur difficile à mesurer en laboratoire, car des simples microporosités à la surface des échantillons la modifient fortement.

Dans le cas d'un alliage destiné à la réalisation de ponts et couronnes, le pourcentage d'allongement est une valeur très importante, puisqu'elle détermine son aptitude à supporter un brunissage aux limites des préparations. Les alliages à base de Co-Cr ne possèdent pas une ductilité suffisante pour que cette opération s'effectue dans de bonnes conditions: c'est ce qui a conduit au remplacement du cobalt par du nickel dans les superalliages destinés aux travaux de prothèse conjointe. Un autre moyen d'augmenter la ductilité sans perte de la résistance mécanique est de diminuer les concentrations de molybdène et de carbone dans les superalliages (35).

2.2.1.7. Traitements thermiques

Les traitements thermiques des superalliages doivent être étudiés avec beaucoup de minutie, car ils peuvent permettre d'améliorer leurs propriétés mécaniques, notamment leur ductilité, si importante pour l'ajustement et la finition des pièces coulées, en augmentant également la ténacité des restaurations scellées.

Malheureusement, peu d'études ont été consacrées aux traitements thermiques des alliages à base de Ni-Cr. Nous tirons nos informations d'un article publié par CIVIAN et al. (7) concernant le Ticon et le Ticonium 100.

Ces deux alliages peuvent être durcis par chauffage pendant 30 minutes entre 593 et 816°C, avec un maximum à 704°C; au-dessus de 816°C, il se produit un adoucissement des alliages. La réponse au traitement thermique est non seulement marquée, mais également rapide, ce qui fait penser à un mécanisme de transformation ordre-désordre. A des températures plus élevées, et surtout au-dessus de 871°C, les modifications des propriétés mécaniques sont moins rapides, elles s'expliquent par un mécanisme de diffusion et de précipitation, dépendant de la température et de la durée (augmentation de l'allongement et diminution de la résistance mécanique des alliages traités entre 816 et 1093°C).

Les conclusions de cette étude montrent que des traitements thermiques sont possibles pour les alliages Ni-Cr contenant de l'Al, puisque la réponse à ces traitements dépend en premier lieu du précipité Ni_3Al ; il est possible d'obtenir un allongement de 10 à 17% — tout en maintenant les autres propriétés mécaniques identiques à celles présentées par ces alliages à l'état brut de coulée —, en refroidissant brusquement l'alliage durci à partir d'une température située entre 593 et 816°C. En revanche, le refroidissement brusque à partir de températures plus élevées (au-dessus de 1093°C) réduit notablement la ductilité.

Notons que dans une étude récente, COMMUNAL (9) se penche également sur les possibilités de traitements thermiques d'un alliage français à base de Ni-Cr; il signale qu'un traitement d'homogénéisation à 1100°C pendant une heure, suivi d'un refroidissement rapide augmente la valeur de l'allongement et améliore la qualité de la coulée en diminuant localement les gradients de concentration; un traitement de revenu à 700°C durant une heure a une influence favorable sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage.

Bien que peu de travaux sur ce sujet soient actuellement disponibles, et qu'une étude plus vaste du comportement aux traitements thermiques des alliages à base de Ni-Cr soit particulièrement nécessaire, il faut garder à l'esprit les modifications des propriétés mécaniques pouvant apparaître lorsqu'on soumet ces alliages à des opérations de chauffage, que ce soit la cuisson de la porcelaine ou le soudage.

2.2.1.8. Soudage

Tous les alliages contenant du chrome et de l'aluminium sont difficiles à souder, en raison de leur surface passivée qui ne peut être mouillée convenablement par la soudure.

Trois types de soudures peuvent être utilisés pour les alliages à base de Ni-Cr (39) :

- a) les soudures pour les alliages précieux :
la résistance du bridge est limitée à celle de la soudure, donc très inférieure à celle des éléments constituant le bridge;
- b) les soudures Ni-Cr à basse fusion :
leur emploi est identique à celui des soudures pour alliages précieux; elles sont vendues sous licence (Ticonium ou Vitallium);
- c) les soudures Ni-Cr à haute fusion (p. ex. Microbaz 210) :
elles ont l'avantage de conserver au bridge sa résistance, mais leur température de fusion rend leur emploi délicat : actuellement, on cherche à miniaturiser les chalumeaux pour effectuer ces soudures plus aisément, on fabrique ainsi un microchalumeau oxygène-hydrogène de la dimension d'une aiguille hypodermique.

Les soudures destinées aux alliages Ni-Cr contiennent du Ni, du Cr, et des métaux modificateurs : bore (jusqu'à 1%) pour diminuer la contraction de refroidissement, silice (jusqu'à 5%) pour diminuer la température du liquidus sans diminuer celle du solidus, cet intervalle de fusion plus grand facilite la coulée de la soudure et rend le soudage plus facile; on ajoute également du molybdène pour empêcher l'oxydation intercrystalline, du manganèse et du fer.

Pour rendre possible le soudage des alliages contenant du chrome, le flux, dont le rôle est surtout de prévenir la formation d'oxydes, mais aussi de débarrasser les alliages à souder des oxydes formés au cours du chauffage, doit contenir des fluorures, qui sont des solvants à chaud de l'oxyde de chrome. Il faut faire attention lorsqu'on utilise de tels flux lors du soudage, car le flux est hydrosoluble, il peut donc ronger le métal: il importe de bien débarrasser les pièces soudées de ce flux.

2.2.2. Alliage Co-Cr-Ni-Ta

Il nous paraît nécessaire de compléter cette revue de la littérature consacrée aux alliages vils destinés aux reconstitutions prothétiques scellées par une brève étude d'un alliage à base de Co-Cr-Ni-Ta sensiblement différent des alliages Ni-Cr étudiés ci-dessous.

Bien qu'encore à l'état expérimental (27, 28), ses qualités devraient néanmoins en permettre la commercialisation.

Toutefois, puisque aucun alliage de ce type n'entre dans la partie expérimentale de notre étude, nous nous contenterons de renseignements plus généraux que dans le cas des Ni-Cr, en nous attachant surtout à relever les différences entre cet alliage et lesdits Ni-Cr. Notons que cet alliage a fait l'objet de publications nombreuses et détaillées dues à H. MOHAMED et K. ASGAR et al.

2.2.2.1. Composition, rôle des composants, durcissement

L'objectif de ces chercheurs a été de créer un alliage à base de Co-Cr-Ni ayant les excellentes propriétés mécaniques des stellites, mais possédant en plus une ductilité supérieure (allongement d'environ 10% nécessaire pour un alliage destiné aux reconstructions scellées); l'alliage de base de cette étude est formé de 40% Co, 30% Cr et 30% Ni.

Les mécanismes de durcissement de ce type d'alliage sont soit la précipitation de carbures, soit celle de composés intermétalliques; les précipités de carbures ont un réseau cristallin si différent de celui de la matrice de l'alliage qu'on ne peut pas s'attendre à un interface cohérent entre les deux réseaux (les particules de carbures étant extrêmement petites par rapport à celles de la matrice), ce qui rend l'alliage cassant. Le choix s'est donc porté vers le durcissement obtenu par la précipitation de composés intermétalliques, qui confèrent à l'alliage une grande résistance mécanique tout en obtenant une ductilité supérieure (28/1). Un avantage supplémentaire des alliages durcis par la précipitation de composés intermétalliques réside dans le fait qu'ils sont susceptibles de répondre à des traitements thermiques qui modifient leurs propriétés mécaniques (cf paragraphe 2.2.2.5)

L'élément d'addition choisi est le tantale, qui forme avec le cobalt différents composés intermétalliques (Co_3Ta , Co_2Ta). Une partie de l'étude montre l'effet de l'addition de différentes concentrations de cet élément sur les propriétés de l'alliage de base, et signale ainsi qu'au-dessus de 12% de Ta, il se produit la formation de deux phases très dures (phase σ et $\alpha\text{Co}_2\text{Ta}$) qui rendent l'alliage cassant. Il est conseillé de ne pas ajouter que du Ta à l'alliage de base Co-Cr-Ni, mais également d'autres métaux comme l'aluminium et le titane qui peuvent former avec le Ni les composés intermétalliques Ni_3Al et Ni_3Ti : de cette manière, la concentration en Ta peut rester dans des limites raisonnables, évitant ainsi une formation excessive de composés diminuant par trop la ductilité de l'alliage (28/I).

L'alliage quaternaire est obtenu en fondant la base Co-Cr-Ni dans une machine à induction sous atmosphère d'argon jusqu'à l'obtention d'une masse lisse comme un miroir (10°C au-dessus du liquidus); puis le tantale est ajouté à cette masse, dans laquelle il se dissout rapidement, l'alliage quaternaire est ensuite homogénéisé par refonte.

2.2.2.2. Microstructure, changements de phases

Selon la concentration de chaque élément, l'alliage ternaire Co-Cr-Ni est un mélange en proportions variables des phases suivantes (28/III, 37) :

phase α : solution solide de Cr
dans une matrice CFC de Co-Ni

phase β : solution solide de Cr
dans une matrice HAC de Co-Ni

phase σ : solution solide de Ni
dans une matrice tétragonale centrée de Co-Cr

La phase σ est extrêmement dure, elle rend l'alliage cassant et sa formation doit être évitée; la phase β HAC est plus dure que la phase α CFC en raison de son système de cristallisation plus compact.

Lorsqu'on ajoute du Ta à l'alliage Co-Cr-Ni, on voit apparaître des précipités isolés du composé intermétallique Co_3Ta dont l'interface avec la matrice ductile est cohérent; il se produit également une diminution de la phase β au profit de la phase α plus ductile. Un apport excessif de Ta provoque l'augmentation brutale de la phase σ qui interfère avec le glissement des plans cristallins et réduit considérablement la ductilité de l'alliage (28/V). Il importe donc de déterminer les limites de concentrations entre lesquelles l'addition de Ta agit favorablement sur la ductilité de l'alliage.

2.2.2.3. Propriétés physiques

Les propriétés physiques de l'alliage Co-Cr-Ni-Ta sont identiques à celles des superalliages Ni-Cr étudiées dans le paragraphe 2.2.1.5. à l'exception de la température de fusion plus élevée due à la présence de Ta : l'alliage quaternaire fond à 1352°C (2740°F).

2.2.2.4. Propriétés mécaniques

(a) Dureté

La dureté de l'alliage Co-Cr-Ni-Ta augmente lorsque la concentration en Ta s'élève : de 230 KHN (Knoop) pour l'alliage Co-Cr-Ni, elle passe à 320 KHN pour l'alliage 36 Co – 27 Cr 27 Ni – 10 Ta et à

350 KHN pour l'alliage 33,3 Co – 25 Cr 25 Ni – 16,7 Ta.

(b) *Limite élastique*

La limite élastique s'accroît lorsque la concentration en Ta est augmentée; de 303,6 MN/m² pour l'alliage Co-Cr-Ni, elle passe à 414 MN/m² lorsqu'on ajoute 6 à 8% de Ta, à 483 MN/m² avec 10% de Ta et à 745,2 MN/m² pour une concentration de 16,7% de Ta.

(c) *Charge de rupture*

Comme la limite élastique, la charge de rupture augmente avec l'addition de Ta : de 552 MN/m² pour l'alliage Co-Cr-Ni, elle passe à 690 MN/m² lorsqu'on ajoute 6 à 8% de Ta, et à 917,7 MN/m² pour une concentration de 16,7% de Ta.

(d) *Module d'élasticité*

Cette valeur augmente de manière moins nette que les autres propriétés de traction avec l'augmentation de la concentration de Ta : elle passe de 179.400 MN/m² pour l'alliage sans Ta à 226.320 MN/m² pour l'alliage contenant 16,7% de Ta.

(e) *Allongement*

Comme on peut s'y attendre d'après les résultats qui précèdent, l'allongement diminue lorsqu'on introduit du Ta dans l'alliage ternaire : il passe de 30,9% pour l'alliage de base à 25% lorsque la concentration en Ta atteint 6 à 8%, et chute brutalement dès que la concentration en Ta atteint 13%; cet allongement n'est plus que de 4% lorsqu'on ajoute 16,7% de Ta.

Pour atteindre un allongement de 10%, satisfaisant pour les travaux de prothèse scellée, il faut que l'alliage contienne 13% de Ta, ce qui entraîne, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.2.2.2., la formation des phases σ et γ Co₂ Ta; nous verrons dans le paragraphe suivant que certains traitements thermiques provoquent la dissolution de ces composés, permettant ainsi un allongement de 10% sans altération importante des autres propriétés mécaniques.

2.2.2.5. Traitements thermiques

Comme l'alliage quaternaire Co-Cr-Ni-Ta est durci par la précipitation de composés intermétalliques, il peut répondre aux traitements thermiques, pour autant que les précipités se transforment lors du chauffage; rappelons que ce n'est pas le cas pour les alliages durcis par précipitation de carbures, en raison de la stabilité de ces derniers aux températures élevées.

Pour l'alliage durci par l'addition de Ta, on sait que le composé intermétallique se formant entre le Co et le Ta passe successivement par les phases α , β , et γ lors du chauffage de 700 à 1000°C. Et c'est en provoquant la précipitation d'un composé intermétallique cohérent avec la matrice, c'est-à-dire la phase α Co₃ Ta, que l'on obtient le meilleur résultat (28). Cette particularité a été mise en évidence en soumettant un alliage contenant 10,7% de Ta et un autre contenant 16,7% de Ta à divers traitements thermiques. Un recuit (solution treating) à 1200°C durant deux heures du premier alliage provoque la dissolution du précipité durcisseur α Co₃ Ta et de la phase σ , ce qui double la ductilité du superalliage en diminuant les autres propriétés mécaniques. Le durcissement par précipitation, à 700°C durant 16 heures, suivi d'une trempe (aging) de ce même alliage provoque au contraire une chute de sa ductilité en augmentant les autres propriétés mécaniques, en raison de la précipitation de α Co₃ Ta en quantités importantes. Le même traitement de précipitation, mais à 1000°C durant 16 heures, suivi d'une trempe (overaging) conduit à la précipitation de la phase γ Co₂ Ta qui fragilise considérablement l'alliage.

Le recuit du deuxième alliage (16,7% Ta) ne permet pas la diffusion du Ta, en raison de sa concentration trop importante : la diffusion de ce métal ne s'obtient qu'en recuisant l'alliage durant 40 heures.

Ce bref aperçu des études des traitements thermiques montre que pour une concentration de Ta voisine de 10%, ces traitements sont efficaces et facilement réalisables dans les laboratoires dentaires.

2.3. Les revêtements

2.3.1. Qualités requises

Qu'il soit destiné à la coulée des alliages précieux ou à celle des superalliages, le revêtement doit satisfaire aux critères suivants (34) :

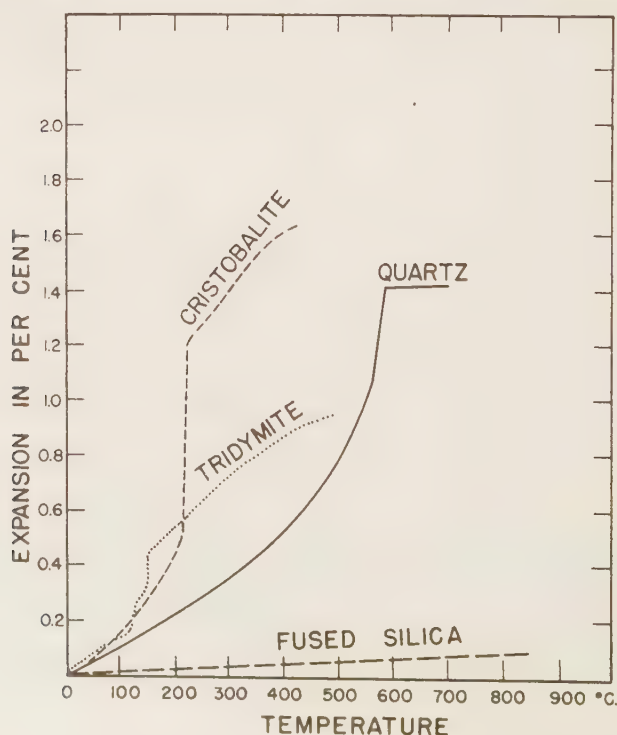
- 1) il doit être facile à manipuler et durcir assez rapidement;
- 2) il doit avoir un grain assez fin pour que sa surface soit lisse et reproduise les détails de la maquette à couler;
- 3) lors du chauffage, il ne doit pas se décomposer, afin de ne pas dégager de gaz pouvant attaquer la surface de la pièce coulée;
- 4) il doit être assez poreux pour permettre l'échappement de l'air ou d'autres gaz hors du moule au moment de la coulée;
- 5) après refroidissement, le revêtement doit se détacher facilement de la pièce coulée;

- 6) il doit être suffisamment dur pour faciliter les manoeuvres de laboratoire, et aussi pour résister à l'impact du métal en fusion; sa surface interne ne doit pas se désagréger à haute température;
- 7) le revêtement doit avoir une expansion suffisante pour compenser la contraction de la cire et le retrait de coulée;
- 8) son expansion thermique doit se présenter sous la forme d'un plateau dans les limites des températures atteintes par le cylindre lors de la coulée, afin que des erreurs de chauffage n'aient pas d'effets marqués sur les caractéristiques du revêtement;
- 9) son prix de revient ne doit pas être trop élevé, puisqu'il ne se réutilise pas.

2.3.2. Composition

La composition des revêtements destinés à la coulée des superalliages diffère sensiblement de celle des revêtements pour la coulée de l'or en ce qui concerne le liant, ceci en raison des températures élevées auxquelles ils doivent résister. Toutefois, leur composition globale reste identique, puisqu'ils sont tous formés d'une masse réfractaire et d'un liant, additionnés de modificateurs chimiques.

Fig. 2. Courbes d'expansion thermique des différentes formes allotropiques de la silice (Peyton-Craig : Restorative Dental Materials. C.V. Mosby & Co. 1971)



La masse réfractaire est toujours une des formes allotropiques de la silice (différentes formes cristallines de la même molécule SiO_2) : il s'agit généralement de cristobalite, que l'on préfère au quartz ou à la tridymite en raison de sa courbe d'expansion thermique (fig 2), et que l'on utilise soit seule, soit mélangée à l'une des deux autres formes.

Cette expansion thermique de la silice s'explique par un changement de forme cristalline, qui a lieu à une température de transition caractéristique de chaque forme allotropique. A cette température de transition, on assiste au passage d'une forme α stable à température ambiante, à une phase β stable à haute température, ce passage s'accompagnant d'une augmentation de volume et d'une diminution de la densité. L'expansion est maximum pour la cristobalite, et minimum pour la tridymite.

Les températures de transition sont les suivantes (34) :

570°C	pour le quartz
200 – 270°C	pour la cristobalite
117 – 163°C	pour la tridymite

Dans les revêtements à basse température, du plâtre sert de liant, alors que l'on utilise un phosphate ou un silicate dans les revêtements à haute température, ce choix étant imposé par le comportement chimique du plâtre. En effet, celui-ci s'altère lorsqu'il se trouve en présence de carbone résiduel à une température supérieure à 700°C, en se réduisant selon le mécanisme suivant (34) :



NB : le C est un résidu de combustion de la maquette de cire



Le gas sulfureux SO_2 contamine l'alliage et le fragilise; de plus, la décomposition du plâtre rend rugueuse la surface du moule. Notons qu'en l'absence de carbone, le sulfate de calcium ne se décompose qu'aux environs de 1000°C.

Pour permettre la résistance du revêtement aux températures élevées auxquelles les superalliages sont coulés, on remplace le plâtre par des liants à base de phosphate ou de silicate, et on diminue la proportion du liant au profit du réfractaire : le liant ne représente plus que 20% du revêtement, soit environ deux fois moins que dans les revêtements au plâtre (34).

2.3.2.1. Revêtements à liant phosphaté

Ce type de revêtement contient trois constituants : tout d'abord de la silice qui, en réagissant avec le liant au cours du chauffage, est res-

ponsable de la résistance du revêtement à haute température; ensuite une substance réagissant avec le phosphate à température ambiante, par exemple l'oxyde de magnésium, et enfin une substance soluble dans l'eau apportant un ion phosphate. Dans l'éventail des substances répondant à cette dernière condition, c'est le phosphate acide d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ qui a été choisi, car d'une part il rend le revêtement résistant à la température ambiante, mais surtout il réagit avec la silice à haute température et accroît ainsi la résistance du revêtement lorsqu'on le chauffe (34).

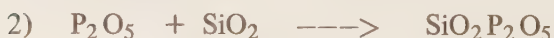
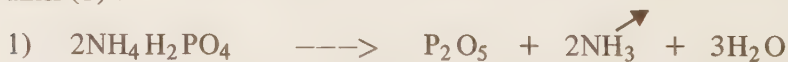
Au moment du mélange à froid, une partie du phosphate acide d'ammonium réagit avec l'oxyde de magnésium pour former une masse dure, selon le mécanisme suivant (4) :



Lors du chauffage, on assiste à deux contractions : la première, entre 50 et 100°C, correspond à la perte de cinq molécules d'eau de l'hexahydrate, alors que la deuxième, vers 250°C, est causée par la perte d'une nouvelle molécule d'eau et de gaz d'ammoniac selon les réactions suivantes (1) :



Vers 700°C, l'excès de phosphate acide d'ammonium, qui n'a pas réagi avec l'oxyde de magnésium, se décompose en anhydrite phosphorique et forme avec la silice un silicophosphate qui confère au revêtement sa résistance à haute température : cette réaction peut s'exprimer ainsi (1) :



Les revêtements à liant phosphaté peuvent être mélangés soit avec de l'eau, soit avec les liquides fournis par les fabricants : il s'agit de solutions de silice dans de l'eau, dont l'emploi augmente l'expansion de prise. L'expansion hygroscopique de ces revêtements mélangés avec de l'eau est négligeable, alors qu'elle est parfaitement possible en cas de spatulation avec la solution de silice. Un avantage supplémentaire de telles solutions réside dans le fait qu'elles accroissent de manière considérable la résistance mécanique du revêtement (34). Elles sont cependant sensibles au froid et ne doivent pas être utilisées si l'on constate une précipitation par exposition à une température trop basse.

2.3.2.2. Revêtements à liant silicate

Le liant de ces revêtements est constitué soit de silicate d'éthyle, soit d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale, soit encore de silicate de sodium. Le réfractaire est lié par le produit de l'hydrolyse du silicate d'éthyle en présence d'acide chlorhydrique :



La solution colloïdale d'acide silicique ainsi formée donne finalement naissance à un polymère ayant une teneur élevée en silice et constituant un gel dur résistant aux températures élevées (34).

L'emploi des revêtements à liant silicate est limité par leur coût élevé et par le fait qu'ils contiennent des substances inflammables qui compliquent le travail de laboratoire : cette dernière raison fait d'ailleurs préférer le silicate de sodium au silicate d'éthyle. Pour préparer le liquide de malaxage, les fabricants livrent dans des emballages séparés, pouvant ainsi être stockés très longtemps, d'une part une solution diluée d'un silicate soluble dans l'eau (en général du silicate de sodium), et d'autre part une solution diluée d'acide chlorhydrique. Ces composés doivent être mélangés en quantités égales pour réaliser l'hydrolyse menant à la formation de l'acide polysilicique servant de liant au réfractaire (34).

2.3.2.3. Modificateurs chimiques

Le mélange d'un matériau réfractaire avec un liant ne suffit pas à produire un revêtement satisfaisant à toutes les exigences qui lui sont demandées; c'est pourquoi on introduit des modificateurs chimiques destinés à corriger ou à stabiliser les propriétés physiques et chimiques du revêtement. Ils visent notamment à améliorer sa qualité de surface, à maintenir une certaine porosité permettant l'échappement des gaz lors de la coulée, à lui assurer une bonne conservation, et dans certains cas à créer une atmosphère réductrice à l'intérieur du moule.

Parmi ces modificateurs, citons le chlorure de sodium, l'acide borique, le sulfate de potassium, le graphite, la poudre de cuivre et l'oxyde de magnésium (34).

2.3.3. Qualités de surface

Pour améliorer la qualité de l'interface entre le revêtement et la maquette à couler, c'est-à-dire pour éviter les microrugosités, ainsi que la porosité des coulées dues à un mauvais échappement des gaz, on tente de mettre au point des films protecteurs à appliquer sur la maquette de cire; actuellement, certaines recherches ont abouti à la mise au point de vernis

formés de zircon (ZrSiO_4) dans une solution de chlorure de méthylène et d'octoate de zirconium (58). Un tel film, dont le grain est très fin, améliore la qualité de surface de la pièce coulée; en plus, il est très réfractaire, et empêche ainsi d'une part les microliquéfactions provoquées par le chauffage et d'autre part la corrosion du revêtement résultant de la vaporisation de certains constituants des alliages (Mn, Fe, Co, et peut-être Ni).

2.3.4. Réactions à l'interface

Les températures élevées auxquelles les superalliages sont coulés provoquent inévitablement une réaction entre le métal et le revêtement.

Dans une publication datant de 1966, ALLAN et ASGAR (1) étudient les produits formés par cette réaction entre les superalliages (dans cette étude, il s'agit de stellites) et des revêtements à liant phosphaté. Un examen microscopique démontre la présence de trois couches à la surface de l'alliage brut de coulée : tout d'abord une très fine couche grise sur le métal, dans laquelle on peut retrouver la plupart des constituants de l'alliage; puis une écaille verte plus épaisse dans laquelle on peut mettre en évidence presque tous les éléments de l'alliage et du revêtement. Enfin, une couche brun-rouge formée essentiellement par la réaction du chrome et du manganèse avec certains constituants du revêtement, ces deux métaux diffusant très facilement dans le revêtement.

Du point de vue pratique, signalons que la couche brun-rouge est formée de cristaux non adhérents. Seule l'écaille verte est gênante, car elle adhère à l'alliage et nuit à sa qualité de surface : elle est composée d'un oxyde mixte $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ qui est un produit de réaction entre l'oxyde de chrome formé à la surface de l'alliage lors de son chauffage, et l'oxyde de magnésium présent dans les revêtements à base de phosphate; notons que la surchauffe de l'alliage accélère cette réaction.

Dans son étude, BUNISSET (4) signale que le chrome, le nickel et le manganèse diffusent facilement à partir de l'alliage, mais qu'en revanche le cobalt diffuse peu.

2.3.5. Expansion

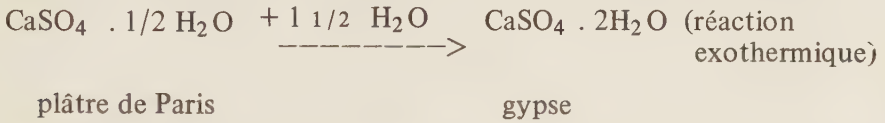
Encore plus que dans le cas des alliages précieux, une connaissance précise de l'expansion globale des revêtements destinés à la coulée des superalliages est nécessaire, en raison de la très forte contraction que subissent ces derniers lorsqu'ils ont été coulés. Généralement, les fabricants donnent la courbe d'expansion du revêtement qu'ils lancent sur le marché, mais nous verrons dans la partie expérimentale de cette étude que les manipulations peuvent modifier de manière très sensible cette courbe: le malaxage de la poudre et du liquide, ainsi que le chauffage des revêtements sont les principaux facteurs pouvant modifier leur comportement.

Les revêtements subissent une double expansion : une expansion de prise, et une expansion thermique lorsque le cylindre est introduit dans le four.

2.3.5.1. Expansion de prise

2.3.5.1.1. Revêtements au plâtre

L'expansion de prise des revêtements dont le liant est du plâtre est beaucoup plus importante que celle des revêtements à liant phosphate ou silicate : elle résulte de la prise du plâtre, selon la réaction suivante (34) :



NB : rappelons que cette réaction est l'inverse de celle qui a lieu lors de la fabrication industrielle du plâtre, réaction dans laquelle le gypse est chauffé et déshydraté.

La réaction de prise du plâtre a été longtemps considérée comme un phénomène de cristallisation (théorie de LE CHATELIER et de VAN'T HOFF basées sur les différences de solubilité entre l'hémihydrate et le dihydrate); selon ces théories, la prise du plâtre se ferait selon les réactions suivantes :

- a) dissolution d'une partie de l'hémihydrate dans l'eau;
- b) cet hémihydrate dissout réagit avec l'eau et forme un sulfate de calcium dihydraté;
- c) la solubilité de ce dihydrate étant de loin inférieure à celle de l'hémihydrate, il se trouve donc dans une solution sursaturée;
- d) cette solution sursaturée représentant un équilibre instable, les cristaux de dihydrate précipitent et cela conduit à une solution saturée stable;
- e) au fur et à mesure que le dihydrate précipite, l'hémihydrate continue à se dissoudre, et la réaction se poursuit jusqu'à ce que tout l'hémihydrate soit transformé en dihydrate.

Cette théorie trouve certaines preuves par les modifications qu'on peut apporter à la prise du plâtre lors de la manipulation (34). Toutefois, certains points restent obscurs, ce qui a conduit à la formulation d'une autre hypothèse, la théorie colloïdale développée par MICHAELIS: selon celle-ci, le sulfate de calcium dihydraté existe dès le début de la réaction en tant que gel colloïdal, à partir duquel les cristaux de gypse grandissent.

Notons que du point de vue pratique, c'est la théorie de la cristallisation qui est la plus satisfaisante; en tous cas, c'est par elle qu'on explique le mécanisme d'expansion des revêtements au plâtre (34) : cette expansion résulte de la poussée des cristaux de gypse durant leur croissance; la théorie colloïdale explique l'expansion de prise par l'imbibition d'une partie de l'eau de malaxage dans le gel, provoquant son accroissement de volume.

En plus de l'expansion, il se produit une contraction volumétrique durant la transformation du plâtre en gypse (beaucoup moins importante en valeur absolue que la croissance des cristaux), la concomitance de ces deux phénomènes expliquant la porosité des matériaux à base de plâtre.

2.3.5.1.2. Revêtements au phosphate ou au silicate

L'expansion de prise des revêtements pour haute température est plus élevée s'ils sont malaxés avec des liquides livrés par les fabricants que s'ils le sont avec de l'eau. Nous verrons dans la partie expérimentale de cette étude quelles sont les valeurs de cette expansion de prise pour différents revêtements. Les relations entre la variation dimensionnelle au moment de la prise et les réactions chimiques entraînant cette prise n'ont pas encore, à notre connaissance, été décrites.

2.3.5.2. Expansion hygroscopique

Ce type d'expansion ne peut pas être dissocié de l'expansion de prise à l'air libre, car même si l'on n'immerge pas la masse de revêtement dans un bac d'eau, le simple fait de doubler la surface interne du cylindre avec de l'amiante humide provoque cette expansion hygroscopique.

L'expansion hygroscopique ou mixte (c'est-à-dire avec amiante humide) est supérieure à la seule expansion de prise, car l'addition d'eau ou de n'importe quel liquide augmente le volume dans lequel les cristaux de gypse peuvent croître (34); la réaction chimique reste semblable, la seule différence étant que les cristaux peuvent croître plus librement : seul leur engrenement limite l'expansion.

Technique de l'addition contrôlée d'eau :

Pour mieux contrôler l'expansion hygroscopique, des chercheurs de l'Université du MICHIGAN ont mis au point une technique dans laquelle l'apport d'eau durant l'expansion mixte est mesurée au moyen d'une seringue graduée, et le revêtement coulé dans un cylindre en caoutchouc laissant une plus grande liberté d'expansion. Le cylindre peut également être immergé dans un bain d'eau tiède pour accroître encore cette expansion.

Les courbes obtenues révèlent que lorsque le maximum est atteint, l'expansion se stabilise (plateau), ce qui permet de choisir la quantité d'eau à ajouter en fonction de l'expansion désirée.

Bien que tous les mécanismes théoriques de l'expansion hygroscopique ne soient pas encore élucidés, l'influence des différentes conditions de manipulation a été étudiée en détail : rapport eau-poudre, rapport silice-liant, taille des particules de silice, spatulation, température du bain d'immersion, durée de l'expansion hygroscopique, et âge du revêtement (34).

Comme dans le cas de l'expansion de prise à l'air, l'addition de particules de silice, ou d'autres particules insolubles dans l'eau mais pouvant être facilement mouillées par elle, augmente l'expansion hygroscopique, et ce d'autant plus que les particules ajoutées sont plus petites (4).

2.3.5.3. Expansion thermique

Les liants les plus utilisés dans les revêtements à usage dentaire se contractent lors du chauffage : le plâtre perd une molécule d'eau, alors que le phosphate d'ammonium perd une molécule d'eau et une d'ammoniac (34). Mais cette contraction est largement compensée par l'expansion que manifeste la silice, sous n'importe quelle forme allotropique, lors de son passage de la forme α , stable à la température ambiante, à la forme β stable aux températures élevées; cette forme β est moins dense, son volume étant supérieur à celui de la forme α . Pour une température donnée, l'expansion thermique varie selon la forme allotropique de la silice (cf Fig. 2).

Pour obtenir l'expansion totale désirée, le fabricant peut agir sur trois éléments distincts : tout d'abord la technique de *prise* du revêtement, qui permet une expansion plus ou moins considérable; deuxièmement la nature du réfractaire utilisé (une forme allotropique pure ou un mélange des différentes formes); enfin la proportion du réfractaire et du liant.

2.4. Manipulation des superalliages

2.4.1. Modelage de la maquette

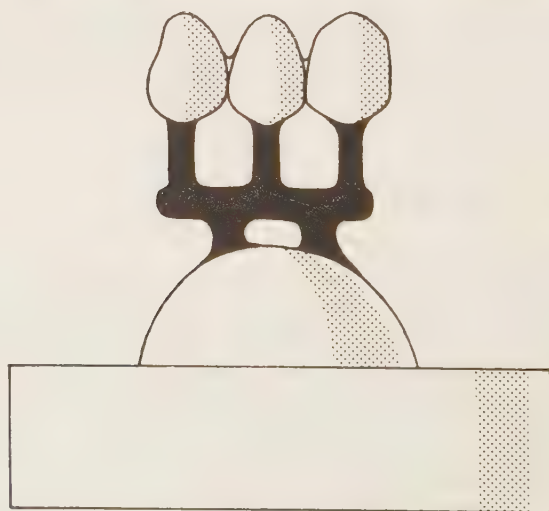
Le refroidissement de la cire entre la température atteinte lors du modelage et celle qu'elle a reprise lors de la mise en revêtement provoque une contraction pouvant atteindre 0,4% (31, 44) : cette contraction devra être compensée par l'expansion du revêtement.

Pour éviter des déformations de la maquette pendant l'expansion du revêtement, ASGAR a développé une technique de modelage utilisant deux types de cires, la "dual wax technic" (31) dans laquelle les

deux tiers occlusaux des couronnes sont modelés avec de la cire bleue plus dure. Une maquette modelée avec un seul type de cire oppose en effet aux forces d'expansion du revêtement une résistance variant suivant la morphologie du modelage : la partie cervicale étant beaucoup plus mince, elle est donc moins résistante que la partie occlusale, alors que l'expansion du revêtement est partout identique. Il en résulte des distorsions de la maquette, et les pièces coulées sont généralement trop ajustées au niveau cervical, ou trop larges au niveau occlusal. L'utilisation de deux cires de duretés différentes permet une résistance "différenciée" face à l'expansion du revêtement, diminuant ainsi la distorsion de la maquette.

Lorsqu'on coule des alliages vils, dont le poids spécifique est plus de deux fois inférieur à celui des alliages précieux, la tige de coulée, ainsi que les événements, jouent un rôle encore plus important. En effet, la faible densité rend la coulée des superalliages délicate, parce que la force centrifuge développée lors du lancement de la fronde entraîne avec moins de vigueur un alliage en fusion de faible poids spécifique. L'alliage aura d'autre part tendance à se solidifier avant d'avoir rempli le moule complètement, en raison de l'importante différence de température entre le métal en fusion et le moule. Pour éviter ce défaut, il faut "nourrir" le moule encore mieux que pour la coulée des alliages précieux. Selon des recherches effectuées dans les laboratoires de la firme JELENKO, les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on utilise une tige de coulée pour chaque élément, ces tiges étant ensuite reliées à une tige centrale, épaisse et courbe, par l'intermédiaire d'une grosse barre d'alimentation (voir figure 3).

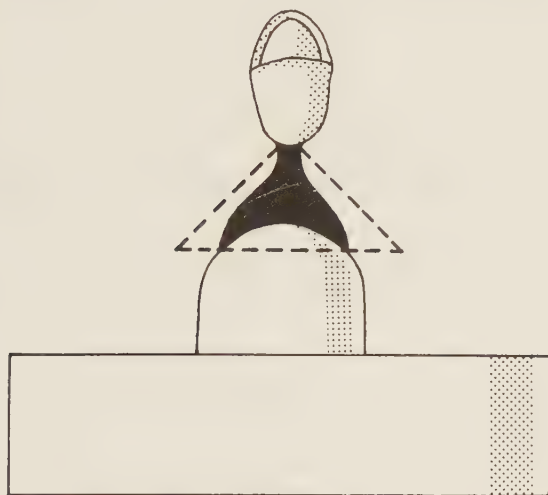
Figure 3. Tige de coulée selon Jelenko (Crown and bridge construction)



Pour la coulée de l'alliage Victory, le fabricant préconise des tiges de coulées d'un diamètre de 2,5 mm avec une nourrice sphérique de 5 mm juste sous la pièce à couler. Pour le Wiron S et l'Ultratek, on conseille d'utiliser des tiges de coulées de 2,5 à 3 mm de diamètre.

Le fabricant du Ticon recommande quant à lui l'emploi d'un berceau de coulée aplati d'une épaisseur de 45 mm (voir figure 4).

Figure 4. Berceau de coulée selon CMP industrie



Nous voyons que malgré la diversité des formes, tous les fabricants recommandent de faciliter l'apport du métal au moyen de grosses tiges de coulée.

Les événements sont nécessaires sur les parties épaisses de la maquette pour leur assurer un refroidissement aussi rapide que les parties plus minces. Ils éliminent également le phénomène de pression de retour empêchant le remplissage complet du moule. Généralement, ces événements sont des tiges de cire de 1 mm de diamètre, placés sur les parties épaisses de la maquette les plus éloignées de la tige de coulée.

Les avantages de la tige de coulée développée par la maison JELENKO sont les suivants : la grosse barre d'alimentation permet de nourrir les tiges de coulée individuelles et les pièces à couler d'une manière simultanée; de plus, elle diminue les turbulences lorsque le métal en fusion pénètre dans le moule, ce qui empêche l'aspiration d'air dans la maquette, donc le phénomène de pression de retour. Le fait que toutes les pièces à couler soient remplies en même temps permet l'échappement des gaz et rend inutile la pose d'événements.

2.4.2. Mise en revêtement

Pour éviter la déformation de la maquette de cire, il est important de la mettre en revêtement le plus rapidement possible après modelage; cette opération s'effectue de préférence sous vide, pour obtenir un revêtement dense, dont l'interface avec la maquette soit aussi lisse que possible.

Les revêtements utilisés pour la coulée des superalliages ont généralement un liant à base de phosphate, quelquefois à base de silicate, à l'exception de celui destiné à la coulée du TICON, dont le liant est du plâtre. Rappelons que les revêtements à liant silicate doivent être mélangés dans les proportions prescrites avec la solution d'acide silicique, alors que les revêtements à liant phosphate peuvent être malaxés avec de l'eau ou avec une solution de silice dans de l'eau : souvent les fabricants conseillent de mélanger dans des proportions identiques le liquide spécial avec de l'eau, ou de diminuer la quantité d'eau lorsqu'on veut accroître l'expansion de prise (34) (60).

L'exactitude des proportions poudre-liquide doit être respectée, car une augmentation minime de la quantité de liquide entraîne une réduction sensible de l'expansion du revêtement (60).

Comme il a déjà été dit dans la partie de cet exposé consacrée aux revêtements, le fait de tapisser la paroi interne du cylindre à l'aide de deux couches d'amiante imbibée d'eau provoque une expansion hygroscopique supérieure à celle observée lors de la prise à l'air libre; généralement, on attend une heure avant de placer le cylindre dans le four, pour que cette expansion de prise hygroscopique puisse s'effectuer complètement.

2.4.3. Calcination

La calcination de la maquette de cire doit s'effectuer lentement, afin d'éviter l'ébullition de la cire et le dégagement de vapeur d'eau qui rendrait rugueuse la surface du moule; en chauffant le cylindre trop rapidement, on risque aussi de provoquer des craquelures à la surface du revêtement, en raison des gradients de température dans l'épaisseur de celui-ci (31).

La surchauffe du revêtement, ou sa calcination prolongée, doivent être évitées pour deux raisons principales : tout d'abord du carbone (résidu de la combustion de la cire) pourrait venir se fixer dans les pores du revêtement, empêchant ainsi l'échappement des gaz lors de la coulée, avec pour résultat une pression de retour aboutissant à une coulée incomplète et des bords arrondis (31); deuxièmement, le désoxydant ajouté dans les revêtements à haute température dans le but d'absorber l'oxy-

gène pénétrant dans le moule pourrait se dégrader et ne plus être apte à jouer son rôle (59).

Lorsqu'il a été chauffé, un cylindre ne doit pas être refroidi et chauffé à nouveau, car il en résulterait des craquelures à sa surface. Une fois que la température désirée est atteinte, il convient de la maintenir durant une demi-heure au moins, afin de s'assurer que le coeur du cylindre est aussi chaud que l'extérieur (4).

2.4.4. Coulée

2.4.4.1. Coulée au chalumeau

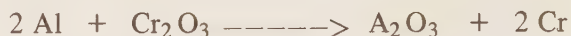
Le chalumeau oxy-acétylénique permet d'atteindre les températures désirées, mais il a le désavantage de polluer l'alliage, en lui incorporant du carbone, de l'azote, du soufre, de l'hydrogène et de l'oxygène; si l'on emploie ce type de chalumeau, il faut s'efforcer de maintenir sur l'alliage à fondre une flamme neutre (ou très légèrement oxydante, puisqu'il est difficile de conserver une flamme parfaitement neutre). On peut estimer que la flamme neutre est celle où les dards bleu foncé et bleu clair se superposent; si l'on coupe l'arrivée d'acétylène, le dard bleu clair s'allonge et la flamme devient réductrice; il ne faut surtout pas exposer l'alliage à cette flamme, trop riche en carbone (8).

Il est recommandé de tenir le chalumeau le plus près possible, et de maintenir constamment la flamme sur l'alliage, même lorsqu'on sort le cylindre du four, sinon l'air ambiant oxyde immédiatement l'alliage en fusion. En fait, cette oxydation est inévitable avec le chalumeau, et elle se produit même lorsqu'on utilise une machine à induction et qu'on coule dans une atmosphère neutre (flux d'Argon) : dans ce dernier cas, l'écaillage verte qui se forme à la surface du métal par réaction avec le revêtement au moment de la coulée (formation de l'oxyde mixte $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, cf 2, 3, 4 ci-dessus) est seulement plus mince et moins adhérente. Rappelons que certains éléments sont introduits dans les superalliages dans le but de diminuer l'oxydation des composants principaux, nickel et chrome : selon HARCOURT et al (15), le bore et le silicium peuvent jouer ce rôle, alors que BUNISSET (4) mentionne également le manganèse. Les éléments plus oxydables que le nickel et le chrome devraient consommer en premier l'oxyde disponible, limitant ainsi la formation des oxydes de chrome ou de nickel.

En examinant les énergies de formation à température de coulée (environ 1300°C) des oxydes des principaux éléments constituant les superalliages, on peut prévoir lesquels d'entre eux se forment de préférence. Ainsi, selon le tableau 5, qui fournit ces valeurs calculées d'après les chaleurs de formation (réf. BULL 542, U.S. Bureau of Mines, 1954. In : Handbook of Chemistry and Physics, 44th edition, Cleveland, Chemical Rubber Publishing Co; ed. 1963, p. 1832-1849) pour une tempé-

rature de 1300°C, seuls le manganèse, le bore et surtout l'aluminium peuvent former un oxyde avant le chrome, comme l'indique leur énergie libre de formation nettement plus négative. Le silicium a peu de chance de former un oxyde avant le chrome, et le nickel ne sera probablement pas oxydé du tout.

Le pouvoir réducteur de l'aluminium dans les superalliages n'est jamais cité dans la littérature, et l'on insiste toujours sur la formation de composés intermétalliques du type Ni_3Al . L'extrême oxydabilité de l'aluminium est utilisée dans le procédé de réduction de l'oxyde de chrome par aluminothermie :



Cette réaction est très rapide, mais seulement superficielle, et tout comme le chrome, l'aluminium est passivé par son oxyde, stoppant de cette façon le développement de l'oxydation : cela permet à l'aluminium ainsi protégé de s'allier ensuite avec le nickel et de former le composé intermétallique Ni_3Al , responsable du durcissement.

Tableau 7. Energies libres de formation des oxydes à 1300°C

Metal	Oxyde	F (Kcal/mole O_2) à 1300° C
Ni	Ni O	- 22,7
Be	Be O	- 106,7
Si	SiO_2 (quartz)	- 143,2
	SiO_2 (cristobalite)	- 143,3
	SiO_2 (tridymite)	- 143,4
Cr	Cr_2O_3	- 174,3
Mn	Mn_3O_4	- 199,2
B	B_2O_3	- 216
Al	Al_2O_3 (corrindon)	- 280

Le flux utilisé au moment de la coulée est destiné à augmenter la fluidité de l'alliage, et aussi à prévenir son oxydation; toutefois, l'oxyde qui se forme généralement à la surface des superalliages lors de la fusion joue le rôle de film protecteur, ce qui explique que la plupart des alliages vils sont coulés sans flux.

Lorsque les plots de métal commencent à fondre, ils s'affaissent mais ne se réunissent pas complètement; il ne faut pas, dans la plupart des cas, chercher à obtenir une masse lisse et brillante comme celle qu'on observe juste avant de faire partir la fronde lors de la coulée des alliages précieux : un tel stade correspond, pour les superalliages, à une surchauffe du métal. Il faut envoyer la fronde dès que tous les plots ont commencé de se réunir après s'être affaissés.

2.4.4.2. Coulée dans les machines à induction

Les études concernant l'adaptation marginale des pièces coulées et leur qualité de surface montrent que les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on fond les superalliages dans des machines à induction (29) (31). Ces machines ont le grand avantage de ne pas soumettre l'alliage à une flamme, qui le pollue inévitablement, et de permettre la fusion rapide, éventuellement sous atmosphère neutre (flux d'argon).

Le principe de fonctionnement de ces machines est le suivant : les plots de métal sont placés dans un creuset réfractaire (zircon ou silice); Lorsqu'on actionne le système de chauffage, un courant alternatif de fréquence élevée circule dans un serpentin de cuivre entourant le creuset. Nous savons que lorsqu'un courant alternatif passe dans une bobine, ou self (dans ce cas le serpentin de cuivre), il crée au voisinage des spires un champ magnétique, et par conséquent un courant induit, variable et de même période. Ainsi le métal à fondre est parcouru par un courant induit dont la fréquence est identique à celle du courant inducteur. Dans les machines à induction, ce dernier possède une fréquence très élevée, et le courant induit à haute fréquence permet la fonte rapide du métal par effet Joule.

La technique de coulée par induction présente deux difficultés particulières : l'étalonnage du système de chauffage, et les gradients de températures élevés à l'intérieur du creuset.

Sur certaines machines, le système de chauffage peut être contrôlé électriquement, mais les réglages varient pratiquement pour chaque alliage, dont la résistance électrique, et par conséquent la susceptibilité à l'effet Joule, dépend de la composition. De plus, la quantité de métal à fondre influence également ces réglages. Il est théoriquement préférable de chauffer plus longtemps à une température juste suffisante, mais il arrive fréquemment que l'on préfère chauffer au maximum mais plus brièvement : dans ce dernier cas, les risques de surchauffe, et par conséquent de porosités, sont plus élevés.

La température la plus élevée est toujours enregistrée au fond du creuset. Lorsqu'on veut fondre une quantité importante de métal (par exemple 50 grammes de superalliage), les plots situés au bas du creuset

sont déjà fondus avant même que ceux du haut aient commencé à fondre. Dans le temps nécessaire à la fusion complète du métal, les plots situés au fond auront reçu une quantité de chaleur plus élevée que les autres. Pour éviter cela, et par conséquent pour diminuer les risques de surchauffe, on peut soit fondre les plots un à un en maintenant une température juste suffisante (fusion "lente"), soit donner aux plots une forme permettant un empilement aussi compact que possible au fond du creuset (plaquettes fines ou grenaille, au lieu des gros plots généralement disponibles).

Les avantages des machines à induction compensent toutefois largement les difficultés énoncées plus haut : l'absence de flamme élimine le risque de contamination de l'alliage, et la fusion reste néanmoins rapide, ce qui diminue les déformations dues au refroidissement du cylindre sorti du four (31).

2.4.5. Coulabilité

La coulabilité d'un alliage est proportionnelle à sa fluidité et à sa densité, et inversement proportionnelle à sa tension de surface. Nous avons déjà vu que les superalliages ont une densité plus de deux fois inférieure à celle des alliages précieux, et qu'il faut prendre certaines précautions lors du modelage (importance de la tige de coulée et des événements); nous savons également que la fronde doit être remontée avec plus de vigueur, pour que la force centrifuge produite soit supérieure.

Dans une étude concernant les propriétés mécaniques et l'adaptation marginale de différents alliages vils par rapport à un or du type III, MOHAMMED et al (29) donnent d'intéressants renseignements sur la coulabilité de chaque alliage. Ces chercheurs ont réalisé leurs tests de coulabilité en étudiant le remplissage plus ou moins complet de maquettes en forme de plaques de différentes épaisseurs (de 0,3 à 0,7 mm). L'or du type III remplit complètement les maquettes jusqu'à une épaisseur de 0,35 mm, tout comme HOWMEDICA III et l'alliage quaternaire Co-Cr-Ni-Ta contenant 4% de tantale; en revanche, le DENTILIUM CB, qui est à base de fer et de chrome, coule moins bien, puisque le remplissage n'est pas possible pour des échantillons ayant une épaisseur inférieure à 0,55 mm. Mentionnons que ces tests ont été réalisés en coulant les alliages dans une machine à induction aux températures prescrites par les fabricants, et que les maquettes ont été mises dans un revêtement à liant phosphate auquel on a fait subir une expansion hygroscopique.

Nous voyons que les superalliages coulent aussi bien qu'un or du type III, malgré leur faible densité, si la technique d'utilisation est bien maîtrisée. La moins bonne coulabilité du DENTILIUM CB s'explique, selon ces auteurs, par le fait que le fer constitue le principal élément de cet alliage.

2.4.6. Polissage et finition

Lorsque le cylindre est refroidi, les pièces coulées sont dégagées du revêtement, avec prudence en raison de la grande dureté de la plupart des revêtements à haute température. Les pièces sont ensuite sablées sous une forte pression, les particules projetées étant de préférence à base de zircon.

La présence de nickel en proportion élevée dans les superalliages à base de Ni-Cr proscrit le nettoyage des pièces coulées au moyen d'acides (25) alors que les alliages à base de cobalt peuvent être nettoyés dans une solution d'acide fluorhydrique (8).

La finition s'effectue ensuite au moyen de meulettes diamantées tournant à grande vitesse, ou à l'aide de pâtes à polir contenant des particules de diamant.

2.4.7. Toxicité

Les manifestations de la toxicité des superalliages sont d'une part de très rares réactions allergiques, et d'autre part les affections dues aux poussières de Beryllium.

La littérature mentionne très peu de véritables réactions allergiques aux alliages vils : BRENDLINGER (3) cite le cas exceptionnel d'une dermatite généralisée due à un châssis de prothèse adjointe en Co-Cr.

Le problème du beryllium est beaucoup plus gênant : cet élément est introduit dans les alliages à base de Ni-Cr pour accroître leur dureté, leur résistance mécanique et leur résistance à la corrosion, pour affiner leur grain et diminuer leur température de fusion. La teneur en Be représente un potentiel de toxicité, non pas pour les patients portant des pièces prothétiques, mais pour le technicien pour médecin-dentiste qui effectue le travail de finition des pièces après leur coulée. Durant ces opérations, il y a dégagement de poussières de métal, et les poussières de Be peuvent être responsables soit de dermatites, soit d'affections du système respiratoire.

Les symptômes d'intoxication aiguë peuvent être la dermatite, des ulcérations et des brûlures de la cornée, l'inflammation de la muqueuse rhino-pharyngée, une pneumonie.

L'intoxication chronique se manifeste beaucoup plus lentement; mais étant plus insidieuse, ses chances de guérison sont d'autant plus faibles : elle se manifeste par une pneumonie avec toutes les complications qui peuvent en découler, aux niveaux cardiaque, hépatique, splénique et rénal.

MOFFA et al (26), ainsi que HINMANN et al (19) attirent notre attention sur le fait que de très faibles concentrations en beryllium sont suffisantes pour déclencher des intoxications : MOFFA signale le cas

d'une intoxication chez un ouvrier travaillant un alliage ne contenant que 0,6% de Be, alors que certains superalliages Ni-Cr en contiennent jusqu'à 1,86%. Ces deux groupes de chercheurs ont étudié le dégagement de poussières de beryllium dans les conditions classiques du travail dans les laboratoires de techniciens pour médecins-dentistes, et ils ont montré qu'avec un système de ventilation bien adapté, les risques d'intoxication sont nuls.

Les chercheurs s'étant penchés sur la toxicité du beryllium insistent sur l'obligation qui devrait être faite aux fabricants d'indiquer la concentration de cet élément dans les alliages qu'ils lancent sur le marché, afin que des mesures de protection adéquates puissent être prises par les utilisateurs.

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Introduction

Le coefficient d'expansion thermique de dix superalliages Ni-Cr, celui de six revêtements destinés aux coulées à haute température et l'expansion linéaire de prise de ces revêtements ont été mesurés.

Les alliages testés figurent dans le tableau 8 et les revêtements dans le tableau 9.

Tableau 8. Alliages étudiés

Alliage	Utilisation **	% Ni	% Cr	Fabricant
Ducinox	CC	65	22	Ugine Carbone (France)
Gemini II	CM	80	12	Kerr (USA)
Howmedica III	CC	68,3	20	Austenal (USA)
Jelbon	CM	69,5	13,2	Jelenko (USA)
Lite Cast *	CC			Williams Gold Refining
Ryco AR ₁	CM	71,6	15,1	Courtin ltd (angleterre)
Ticon	CM	70	16	CMP Industries (USA)
Ultratek	CM	80,5	11,4	Ultratek (USA)
Victory	CM	70	18	Unitek (USA)
Wiron S	CM	70	16	Bremer Goldsch. (All.)

* Lite Cast : 12-16% Co; 15-20% Cr; 0,2% Mn; le reste : Ni.

** CC : coulée conventionnelle

CM : technique céramo-métallique

Tableau 9. Revêtements étudiés

Revêtement	Liant	Liquide	Fabricant
Aurovest	Phosphate	SiO ₂ (a)	Bremer Goldschläger (All.)
Ceramigold	"	"	Whip Mix Corp. (USA)
Ceramvest	"	"	Kerr (USA)
Complete	"	"	Jelenko (USA)
Microceram	"	"	Odoncia (France)
Ticonvest	Plâtre	Eau	CMP Industries (USA)

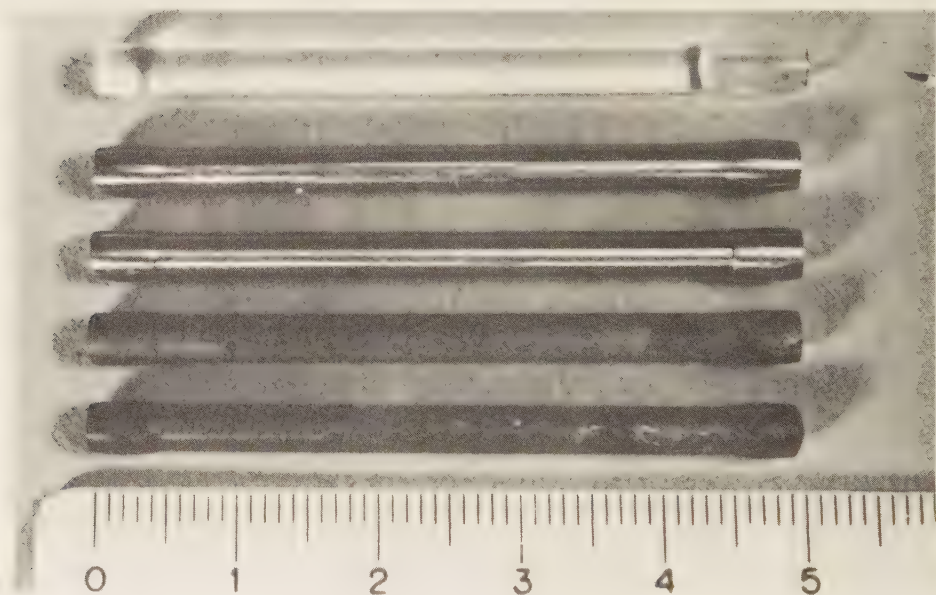
(a) Solution aqueuse d'un gel de silice

3.2. Mesure de l'expansion thermique linéaire de 10 alliages Ni—Cr

3.2.1. Réalisation des échantillons

Les éprouvettes destinées aux mesures dilatométriques sont constituées par des barreaux d'une longueur de 50 ± 1 mm. Afin d'éviter qu'ils ne reposent sur toute leur longueur dans le support du dilatomètre, et qu'ainsi l'expansion soit entravée par le frottement, ces barreaux présentent à chaque extrémité un renflement. L'une des extrémités est percée d'un canal coaxial dans lequel vient se loger le thermocouple de mesure du dilatomètre (voir 3.2.2.).

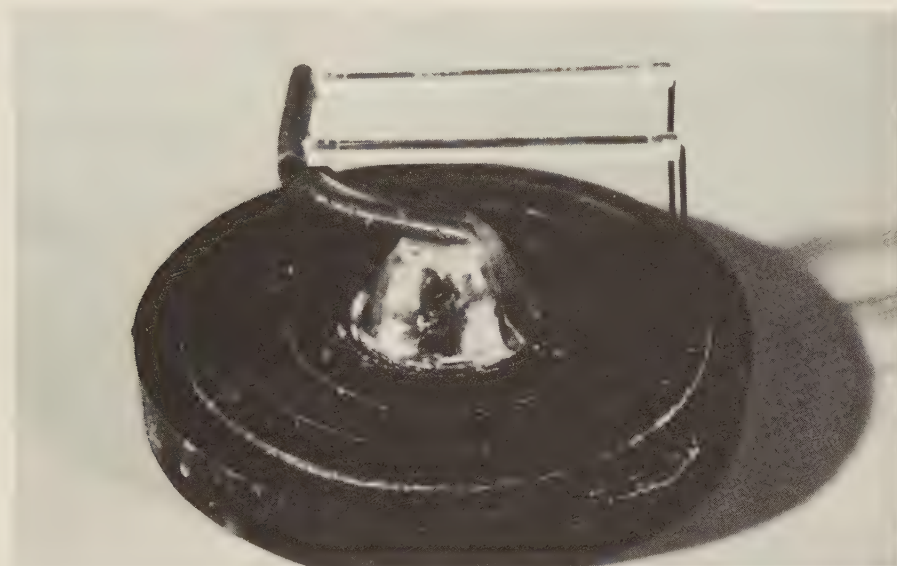
Fig. 5 : Echantillon dilatométrique



Pour confectionner les éprouvettes, nous avons usiné des tiges de plexiglas de 5 mm de diamètre sur un tour de précision : après avoir coupé chaque échantillon à la longueur désirée, nous avons réduit le diamètre de la partie centrale à 4 mm, laissant à chaque extrémité un renflement taillé en olive à l'aide d'un burin en forme de croissant. (cf fig. 5).

Ces maquettes sont ensuite réunies par groupes de deux ou trois (cf fig. 6) sur un cône de cylindre à couler, puis enduites de microfilm (Kerr) avant la mise en revêtement.

Fig. 6. Montage des maquettes pour les éprouvettes dilatométriques



La mise en revêtement des éprouvettes est effectuée de la même manière pour tous les alliages. Nous avons utilisé de l'Aurovest, en suivant les instructions du fabricant : pour 100 gr de poudre, nous comptons 17 cc de liquide à base de gel de silice non dilué, le malaxage ayant lieu durant 45 secondes sous vide.

Calcination des maquettes

Le chauffage des cylindres s'est déroulé selon les instructions des fabricants d'alliages, en respectant la durée prescrite pour cette opération. Nous avons toujours maintenu les cylindres au moins une demi-heure à la température maximum, afin de supprimer les gradients de température à l'intérieur de la masse de revêtement.

Le tableau 10 indique les températures auxquelles ont été portés les cylindres pour chaque coulée.

Il s'est avéré nécessaire de placer sur le four une hotte aspirant les fumées toxiques dégagées par la calcination des maquettes de plexiglas.

Tableau 10 : Température des cylindres avant la coulée

Température maximum du cylindre	
Ducinox	800° C
Gemini II	870° C
Howmedica III	815° C
Jelbon	700° C
Lite Cast	800° C
Ryco AR ₁	700° C
Ticon	730° C
Ultratek	850° C
Victory	800° C
Wiron S	950° C

Coulée des éprouvettes

Tous les échantillons ont été coulés dans une fondeuse Ducatron, fabriquée par Ugine-Carbone, qui réunit en un appareil un four à induction et une fronde tournant à 400 tours/minute. Le réglage de la température de fusion peut être contrôlé à l'aide d'un autotransformateur Variduc, fabriqué par General Radio. Le réglage du Variduc est réalisé manuellement par l'opérateur, en fonction de son observation de la fusion en cours.

Nous avons éprouvé certaines difficultés pour étalonner le système de chauffage de la fondeuse à induction, et plusieurs coulées se sont révélées poreuses en raison d'une surchauffe du métal. Comme nous l'avons déjà mentionné (cf 2.4. Manipulation des superalliages), il serait souhaitable que tous les alliages soient vendus sous forme de plaquettes fines, ou mieux encore de grenaille, afin qu'un empilement compact du métal soit possible dans le creuset : cela permettrait une coulée rapide, sans surchauffe des plots situés au fond du creuset, lors d'une coulée importante.

Finition des échantillons

Nous laissons les cylindres atteindre la température ambiante, avant de dégager les éprouvettes du revêtement. Puis les barreaux sont sommairement polis au moyen de disques abrasifs. Leur longueur est ensuite ajustée sur le tour de précision déjà utilisé pour l'usinage des maquettes de plexiglas; enfin, un des renflements est percé dans l'axe du barreau avec une mèche de 2 mm de diamètre, à une profondeur de 3 mm, suffisante pour recevoir le thermocouple de mesure du dilatomètre.

Figure 7 : Machine à couler DUCATRON et régulateur de température VARIDUC

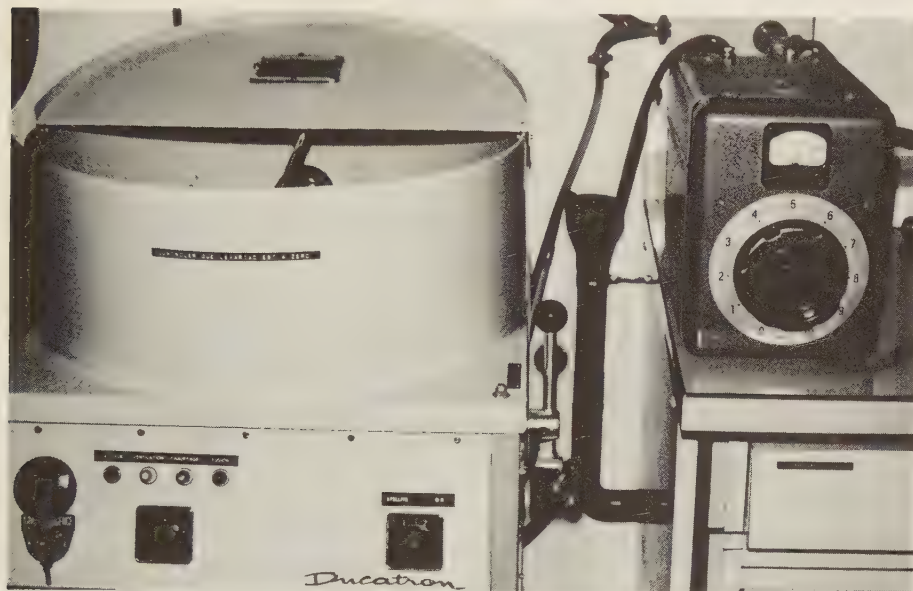
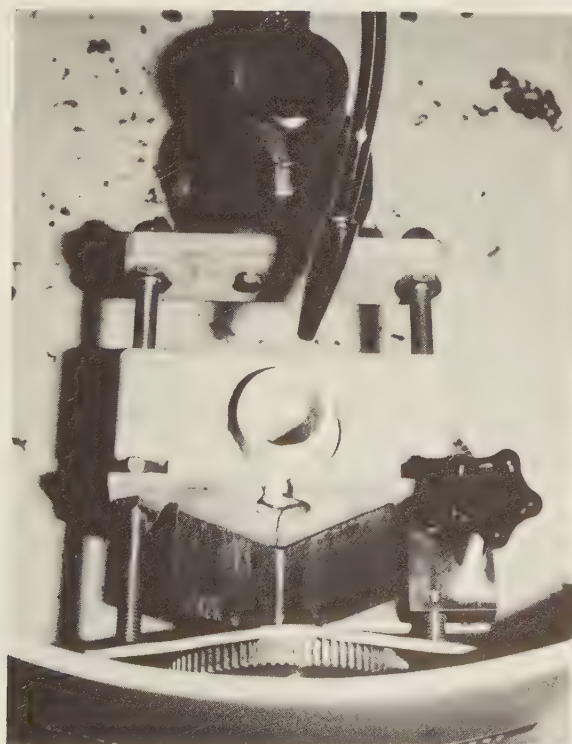


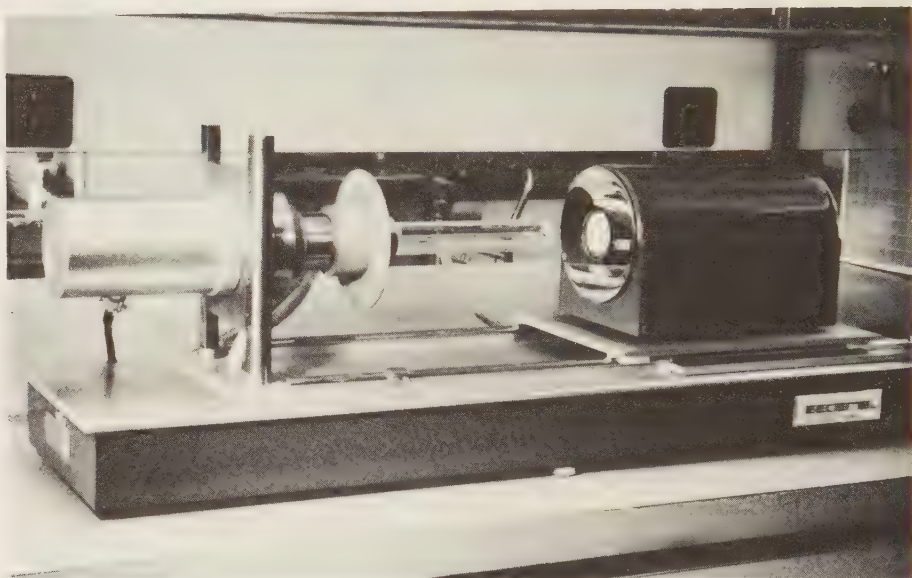
Figure 8 : Détail de la fondeuse DUCATRON :
le creuset, le berceau porte-cylindre et la buse pour le gaz protecteur



3.2.2. Dilatomètre à détection électrique du déplacement

La mesure des coefficients d'expansion thermique linéaire des superalliages et des revêtements a été effectuée dans un dilatomètre du type 18 AR à détection électrique du déplacement, fabriqué par Sadamel.

Figure 9 : Dilatomètre : tête et four



Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant : l'échantillon est placé dans un tube de quartz, lui-même à l'intérieur d'une cloche de même matériau (figure 10). Un four tubulaire glissant sur des rails vient se placer autour de la cloche. Par l'intermédiaire d'une fine tige de silice jouant le rôle de poussoir, la dilatation de l'éprouvette provoquée par le chauffage est transmise à un capteur inductif de déplacement; celui-ci est constitué d'un noyau métallique mis en mouvement par le poussoir de silice à l'intérieur d'une bobine électrique, ce qui induit un courant. Le signal électrique engendré par le déplacement du noyau du capteur est transmis à un amplificateur à gain réglable, situé dans l'armoire de commande du dilatomètre. Le signal électrique amplifié selon l'échelle de sensibilité choisie est alors transmis à un enregistreur potentiométrique à deux plumes, dont l'une trace ainsi la courbe de dilatation.

A l'intérieur des deux capillaires percés dans le poussoir de silice sont glissés les deux fils d'un thermocouple Pt - PtRh 13% dont la soudure, dépassant l'extrémité du poussoir, aboutit dans le logement percé dans l'une des extrémités des éprouvettes. Ce thermocouple mesure la

température de l'échantillon; il permet ainsi de tracer la courbe de température au moyen de la seconde plume de l'enregistreur, située dans l'alignement de celle qui transcrit la dilatation. De cette manière, nous enregistrons l'amplitude de la dilatation de l'éprouvette en fonction de l'intervalle exact de température pour lequel cette dilatation se produit.

La commande et la régulation du chauffage sont effectuées au moyen des trois éléments suivants :

- 1) un commutateur de fonction permet de choisir la nature du cycle désiré : montée simple, montée avec stabilisation à une valeur de consigne, montée suivie d'une descente dès que la valeur de consigne est atteinte;
- 2) un contrôleur de température, sur lequel on fixe la température maximum à atteindre (valeur de consigne);
- 3) un programmeur avec lequel on règle la vitesse de montée ou de descente de la température.

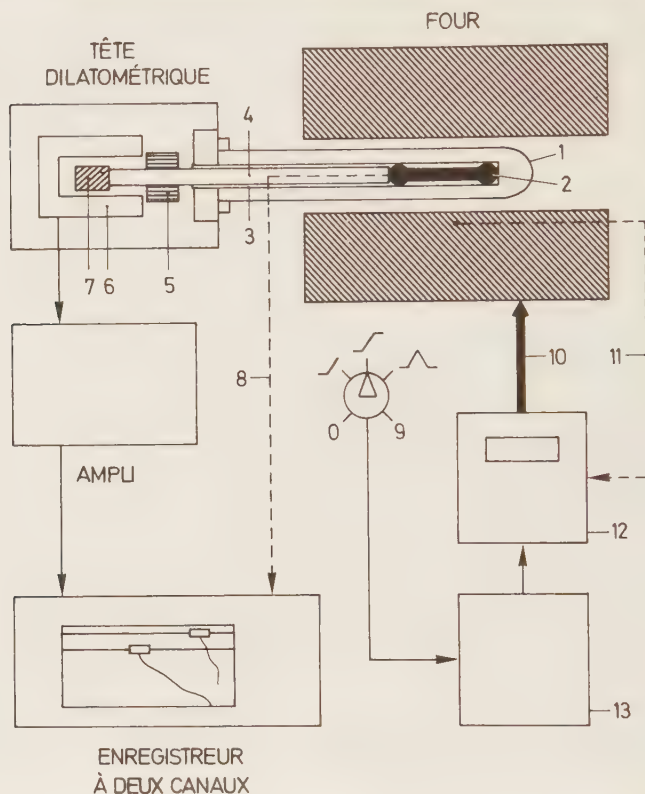
Le contrôleur et le programmeur, de marque Witronik, mais modifiés par Sadamel, travaillent d'après les indications d'un thermocouple Fe-Constantan placé dans le tube du four lui-même. Le chauffage est donc indépendant de la température de l'échantillon, et la température de consigne affichée sur le contrôleur n'est pas nécessairement celle que l'échantillon atteint au terme de la montée du chauffage.

Le fonctionnement du dilatomètre Sadamel 18 AR est représenté à l'aide du schéma de la figure 10.

La température exacte de l'échantillon est obtenue par la lecture de la courbe enregistrant la valeur du thermocouple de mesure (Pt-Pt Rh 13%), ou par la mesure de la valeur instantanée de ce thermocouple à l'aide d'un millivoltmètre. Dans le présent travail, l'intervalle exact de température pendant lequel la dilatation de chaque échantillon a été enregistrée, a été déterminé par mesure des courbes de température enregistrées simultanément, après vérification à l'aide de quelques mesures instantanées effectuées au moyen d'un millivoltmètre (conversion en degrés centigrades avec la table publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co., 44eme edition, 1963, p. 2700).

Toutes les éprouvettes métalliques ont été soumises au cycle de chauffage suivant : après stabilisation à 100°C, la température a été élevée à 800°C selon une pente de 10°C par minute, puis on a laissé la température descendre à 100°C (valeurs de consigne). Les valeurs du potentiel du thermocouple de mesure (Pt - Pt Rh 13%) nous ont montré que les températures minimum et maximum effectivement atteintes par les éprouvettes oscillaient respectivement entre 60 et 100°C, et entre 750-800°C.

Figure 10. Schéma de fonctionnement du dilatomètre Sadamel 18 AR



- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. Cloche en quartz | 8. Thermocouple de mesure Pt-PtRh 13% |
| 2. Eprouvette | 9. Commutateur de fonction |
| 3. Tube porte-échantillon | 10. Câble de chauffage du four |
| 4. Poussoir en silice | 11. Thermocouple de régulation Fe-Constantan |
| 5. Vis micrométrique (tarage) | 12. Contrôleur (valeur de consigne) |
| 6. Capteur inductif | 13. Programmeur |
| 7. Noyau magnétique | |

La stabilisation à 100°C nous a permis d'obtenir pour chaque tracé un plateau à partir duquel il est aisé de mesurer l'amplitude des courbes représentant la dilatation de l'éprouvette et l'intervalle de température auquel correspond cette dilatation. Ce plateau d'autre part fournit une référence permettant de superposer les différentes courbes obtenues pour chaque alliage ou revêtement testé et de réaliser ainsi un tracé moyen de chacun de ceux-ci.

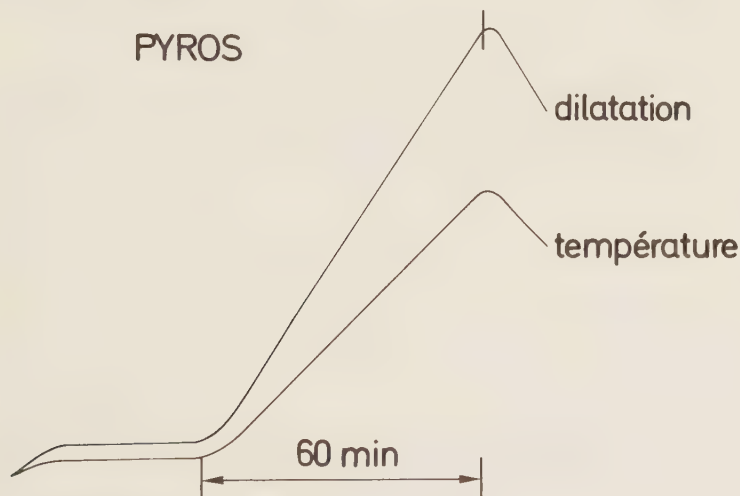
3.2.3. Alliage de référence

Pour calculer le coefficient d'expansion thermique des éprouvettes testées à partir des courbes enregistrées, nous avons pris comme référence un barreau de Pyros : il s'agit d'un alliage formé de 82% Ni, 8% Cr, 4% W, 3% Fe et 3% Mn, dont le coefficient d'expansion thermique linéaire calculé entre 100 et 800°C vaut $15,76 \times 10^{-6}$ par degré centigrade (valeurs communiquées par l'Ecole Supérieure Technique de Genève).

Nous avons soumis ce barreau à plusieurs cycles de chauffage avant d'entreprendre nos essais, afin de déterminer la précision et la reproductibilité des mesures obtenues avec le dilatomètre; par la suite, nous avons intercalé une courbe dilatation – température réalisée avec cet étalon entre chaque série de mesures enregistrées pour un alliage ou un revêtement testé. Cela nous a permis de contrôler la stabilité des résultats et d'éviter qu'un dérèglement de l'appareillage ne vienne fausser les mesures.

Un enregistrement type d'une courbe dilatation – température de la référence en Pyros est représentée dans la figure 11.

Figure 11 : Courbe dilatation – température du Pyros



3.2.4. Calcul du coefficient d'expansion thermique des alliages

Les courbes obtenues sur l'enregistreur représentent respectivement, à un facteur de proportionnalité près, la dilatation de l'éprouvette et l'intervalle de température subi par celle-ci.

Le taux d'amplification du signal émis par le capteur inductif du dilatomètre étant maintenu constant pour tous les échantillons examinés, et les sensibilités des deux canaux de l'enregistreur étant fixes, l'amplitude du signal de la dilatation sera comparable d'une éprouvette à l'autre pour un intervalle de température donné.

Le thermocouple de mesure fournit d'autre part un signal que l'on transmet directement et sans amplification à l'enregistreur. La sensibilité du canal "température" étant de 20 mV/100 divisions, il est aisé de calculer à l'aide de la table de conversion du thermocouple Pt - Pt Rh 13% l'intervalle de température entre le plateau de départ à environ 100°C et le maximum du chauffage à environ 800°C.

On peut établir ainsi l'amplitude D du signal "dilatation" par degré centigrade :

$$D = \frac{A}{\Delta T} \quad \text{en mm/}^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

où A = amplitude de la dilatation mesurée sur l'enregistreur, en mm, entre le plateau de départ et le maximum du chauffage;

ΔT = intervalle de température, en °C

D'autre part, la longueur des éprouvettes n'a pas toujours été identique à celle du barreau de référence en Pyros. On établit ainsi pour chaque éprouvette un rapport de proportionnalité :

$$L = \frac{L_x}{L_p} \quad \text{en mm/mm} \quad (2)$$

où L_x = longueur de l'éprouvette

L_p = longueur du barreau de Pyros

L'amplitude de la dilatation, pour une éprouvette donnée, dépend de l'intervalle de température et de la longueur du barreau. Pour pouvoir comparer ces amplitudes avec l'amplitude moyenne par degré centigrade ($\overline{D_p}$), obtenue pour plusieurs mesures avec l'étalon Pyros, on tient compte du rapport de proportionnalité L pour calculer l'amplitude par degré centigrade de l'éprouvette :

$$D_x = \frac{\frac{A_x}{L}}{\Delta T_x} \quad \text{en mm/}^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

où A_x = amplitude mesurée en mm pour l'échantillon
 ΔT_x = intervalle de température subi par l'échantillon

Finalement, le coefficient d'expansion thermique de l'éprouvette est obtenue à partir du coefficient du Pyros entre 100 et 800°C, soit $15,76 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, de la façon suivante :

$$\alpha_x = \frac{D_x}{D_p} \cdot \alpha_p \text{ en mm/mm/}^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

où α_x = coefficient d'expansion thermique de l'éprouvette;
 D_x = amplitude de la dilatation par degré de l'éprouvette;
 D_p = amplitude moyenne de la dilatation par degré de l'étalon de Pyros
 α_p = coefficient d'expansion thermique du Pyros.

A titre d'exemple, voici le calcul du coefficient d'expansion d'un échantillon d'alliage Ducinox (éprouvette D_2)

$$L = \frac{L_x}{L_p} = \frac{49,7}{50,1} = 0,992$$

$$D_x = \frac{A/L}{T} = \frac{96/0,992}{650} = 0,1489$$

$$\alpha_x = \frac{D_x}{D_p} \cdot \alpha_p = \frac{0,1489}{0,1561} \cdot 15,76 \times 10^{-6} = 15,03' \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

La liste complète des valeurs mesurées et calculées est présentée dans l'annexe I.

3.2.5. Calcul du pourcentage d'expansion thermique des alliages

Pour obtenir la valeur de l'expansion en pourcentage de la longueur initiale des éprouvettes, il suffit de reprendre la formule du coefficient d'expansion thermique, qui représente le rapport entre l'allongement ΔL divisé par le produit de la longueur initiale L_0 et de l'intervalle de température T pour lequel le coefficient est mesuré :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (5)$$

Cette formule permet d'obtenir la valeur de l'allongement :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (6)$$

Le pourcentage d'allongement s'obtient alors simplement par :

$$\Delta L \% = \frac{\Delta L \cdot 100}{L_0} \quad (7)$$

soit, d'après (6) :

$$\Delta L \% = \alpha \cdot \Delta T \cdot 100 \quad (8)$$

Pour l'échantillon de Ducinox D₂, les calculs sont les suivants :

$$\begin{aligned} \Delta L \% &= \alpha_x \cdot \Delta T_x \cdot 100 \\ &= 15,03 \cdot 650 \cdot 100 \\ &= 0,977 \% \end{aligned}$$

L'ensemble des pourcentages d'expansion thermique obtenus est présenté dans l'annexe I.

Afin de permettre une comparaison aisée des résultats, les pourcentages d'expansion thermique ont été normalisés pour un intervalle de température de 700°C, et calculés pour chaque éprouvette d'après le coefficient d'expansion obtenu.

L'ensemble des pourcentages d'expansion thermique effectifs et normalisés est présenté dans l'annexe I, les valeurs moyennes normalisées figurant dans le tableau 11, page

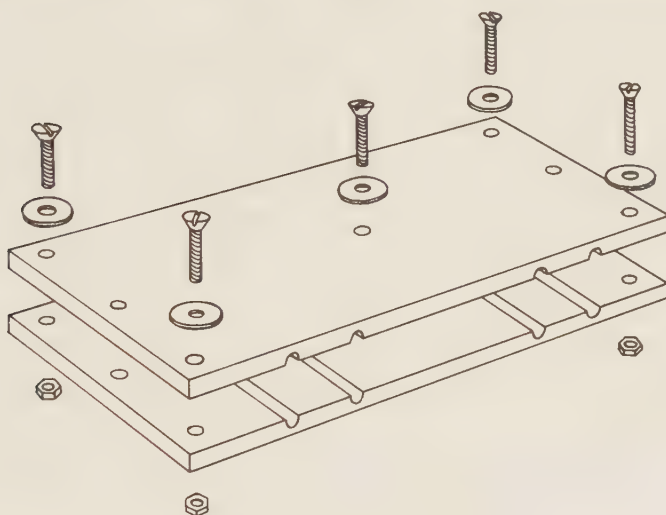
3.3. Mesure de l'expansion thermique linéaire de six revêtements pour haute fusion

3.3.1. Réalisation des échantillons

La confection des éprouvettes dilatométriques de revêtements a été beaucoup plus délicate que celle des échantillons métalliques, car il s'est avéré très difficile d'extraire les barreaux des moules dans lesquels on les avait coulés. Après avoir utilisé sans succès un moule séparable en laiton, auquel le revêtement adhérerait, puis un moule cylindrique en teflon avec un poussoir du même matériau pour extraire le barreau après sa prise, nous avons fabriqué un moule séparable en teflon. Ce moule est composé de deux plaques réunies l'une contre l'autre au moyen de cinq vis serrées par des écrous : cet assemblage forme un bloc dans lequel nous avons

percé quatre trous au moyen d'une mèche de 5 mm de diamètre. En bouchant une extrémité de chaque puits avec de la cire, nous pouvons y couler le revêtement; après un temps suffisant pour que la prise soit complète, nous ouvrons le moule et il est possible, avec beaucoup de précautions, d'extraire des barreaux de revêtement de la longueur désirée. Nous verrons dans la discussion des résultats que la difficulté d'élaboration des échantillons a eu une incidence sur la précision des mesures.

Figure 12 : moule en teflon (ouvert) pour la préparation des échantillons de revêtement



Les éprouvettes de revêtement ne sont pas assez solides pour permettre des retouches de forme et de dimension. Nous nous sommes contents de percer l'une des extrémités pour créer le logement du thermocouple de mesure.

A cause de la structure granuleuse des revêtements et de la fragilité des éprouvettes, nous n'avons pas réussi à aplanir leurs extrémités et par conséquent à mesurer avec précision leur longueur : nous avons donc été contraints de renoncer à cette détermination et d'attribuer à chaque éprouvette une longueur constante, prise arbitrairement comme égale à celle du barreau de Pyros.

Nous sommes conscients qu'en ne mesurant pas la longueur des barreaux de revêtements, nous avons perdu une certaine précision, et que les coefficients d'expansion thermique ainsi obtenus ne peuvent pas être aussi exacts que pour les alliages. Nous avons cependant préféré cette imprécision touchant tous les échantillons à une mesure d'une préci-

sion discutable : en effet, nous avons tenté de mesurer les premiers échantillons de revêtements, mais les résultats obtenus au moyen d'un pied à coulisse par des expérimentateurs différents variaient souvent de plus de 1 mm.

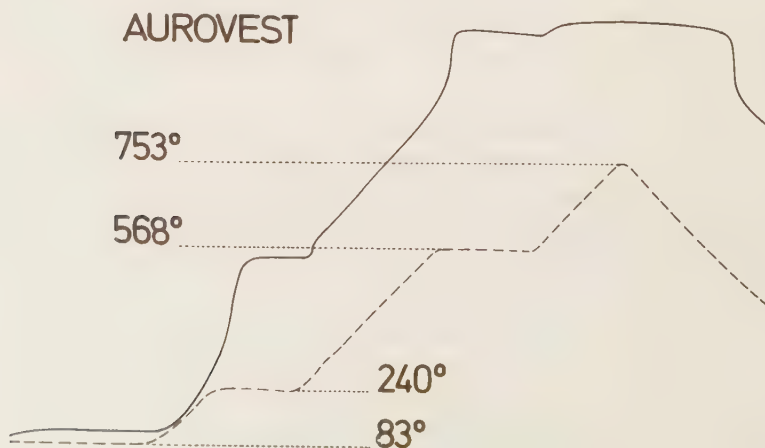
3.3.2. Cycles de chauffage

Nous avons soumis les échantillons de revêtements au même cycle thermique que les alliages, soit une stabilisation à environ 100°C , une montée à 800°C (valeur de consigne) selon une pente de 10°C par minute, la descente s'effectuant de la même manière.

Pour mettre en évidence les différentes formes allotropiques de silice présentes dans les revêtements (cristobalite, quartz et tridymite), nous avons également soumis une éprouvette de chaque revêtement à un cycle de chauffage comportant deux paliers, l'un à 250°C et l'autre à 600°C , soit chaque fois un peu au-dessus des températures auxquelles se produisent les inversions de la cristobalite ($220\text{--}280^{\circ}\text{C}$) et du quartz (570°C). Ces stabilisations ont pour but d'une part de permettre une transformation allotropique complète et non brusquée, et d'observer ainsi la part de chaque forme allotropique dans l'expansion thermique totale du revêtement, et d'autre part de déterminer avec plus de clarté l'expansion éventuelle du réfractaire chauffé au-delà de sa température de transformation.

La figure suivante montre la courbe obtenue en stabilisant la température lors du chauffage du revêtement Aurovest.

Figure 13 : Courbe dilatométrique de l'Aurovest, avec 2 paliers de température



3.3.3. Calcul du coefficient d'expansion thermique des revêtements

Puisque nous n'avons pas mesuré la longueur des éprouvettes, mais fixé arbitrairement celle-ci à 50 mm, la formule permettant de calculer le coefficient d'expansion thermique de chaque échantillon est simplifiée et devient :

$$\alpha_x = \frac{D'_x}{D_p} \cdot \alpha_p \quad (9)$$

$$\text{ou} \quad D'_x = \frac{A_x}{\Delta T_x}$$

La liste complète des valeurs mesurées et calculées est présentée dans l'annexe II.

3.3.4. Calcul du pourcentage d'expansion thermique des revêtements

Nous utilisons la même formule pour exprimer la valeur du coefficient d'expansion thermique en pourcentage de la longueur initiale :

$$\Delta L_x = \alpha_x \cdot \Delta T_x \cdot 100 \quad (8)$$

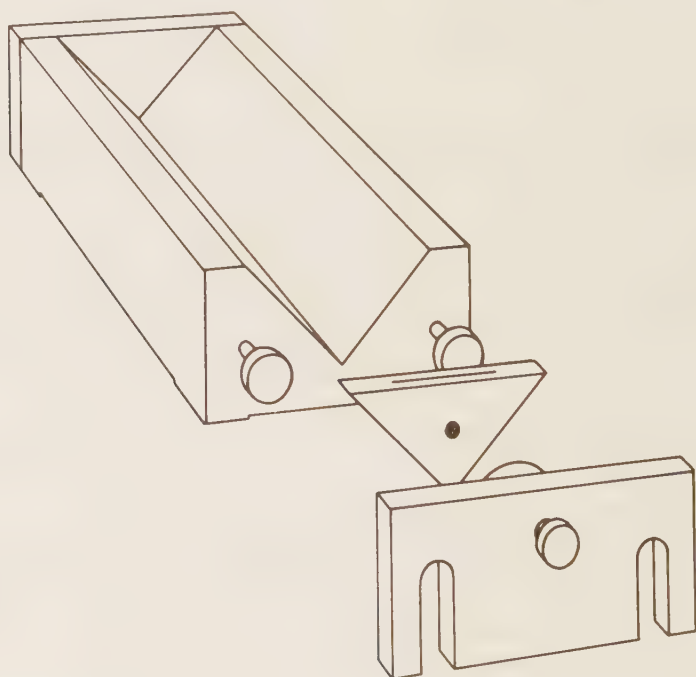
3.4. Mesure de l'expansion linéaire de prise de six revêtements pour haute fusion

L'expansion que présente un revêtement lors de sa prise à l'air libre est un facteur non négligeable de la compensation du retrait de coulée des alliages. Cette expansion est moins importante que l'expansion thermique, mais il nous a paru nécessaire de compléter notre étude sur les revêtements par une mesure de cette expansion de prise. Nous n'entrerons pas dans le domaine de l'expansion de prise hygroscopique, qui a été étudiée en détail par plusieurs auteurs (spécialement la "controlled water added technic", décrite par Asgar, Landgren, Craig, Peyton, etc.) et dont les facteurs principaux ont été rappelés dans 2.3.5.2.

Pour réaliser la mesure de l'expansion de prise, nous avons utilisé un moule en aluminium formant une gouttière en V de 10 cm de longueur, 2 cm de profondeur et 4,2 cm de largeur maximum, soit un volume de 42 cm³. Une extrémité est fixe et l'autre est formée d'une paroi solidaire de la masse de revêtement. Tant que celle-ci est encore plastique, cette paroi est fixée au moule, mais dès que la masse est assez rigide, la paroi est libérée du moule et peut ainsi se déplacer latéralement au gré de l'expansion de prise du revêtement (v. fig. 14). Sur la base de cette paroi mobile est gravée une ligne qui constitue un repère dont le déplacement est suivi au moyen d'un microscope équipé d'un oculaire micro-

métrique de mesure fabriqué par Gaertner Corp. Dès que l'on a libéré du moule la paroi mobile (10 à 12 minutes après la coulée du revêtement), on suit l'expansion en ajustant le micromètre sur le repère toutes les 5 minutes jusqu'à ce que l'expansion soit stabilisée (entre une et deux heures selon les revêtements).

Figure 14 : Schéma du moule fabriqué pour les tests d'expansion de prise des revêtements, avec le trait de repère sur la paroi triangulaire

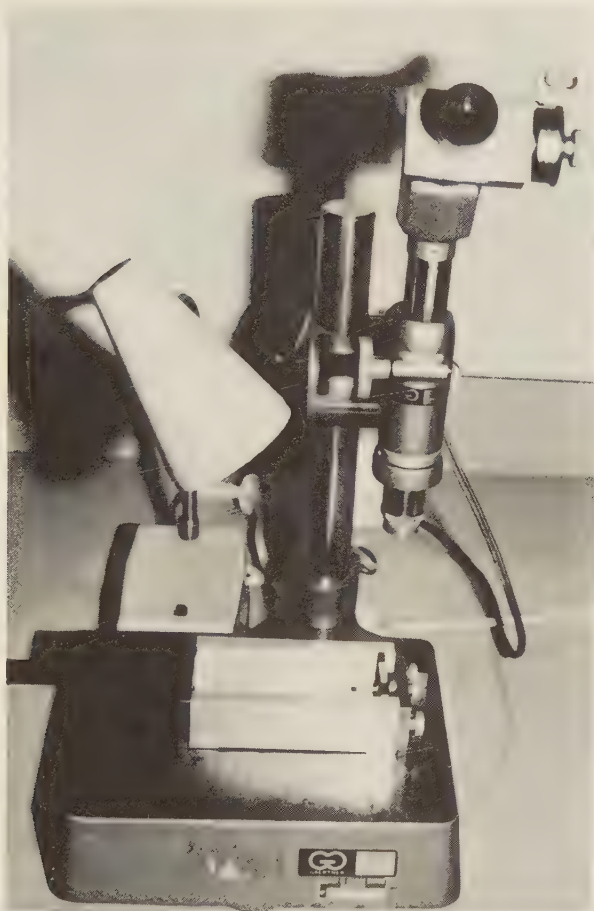


Les mesures ont été réalisées au moyen d'un dispositif (figure 15) inspiré par la spécification No 2 de l'American Dental Association, mais simplifié pour des raisons pratiques : d'une part, nous avons réduit la taille de l'échantillon (10 cm au lieu de 20), et d'autre part nous n'avons mesuré l'expansion que dans une direction, ce qui permettait de n'utiliser qu'un microscope micrométrique (la spécification de l'ADA préconise une mesure au moyen de deux microscopes).

L'expansion de prise maximum, correspondant à un plateau de la courbe d'expansion, est définie par le pourcentage de l'allongement par rapport à la longueur initiale :

$$E \text{ max} = \frac{\Delta L \cdot 100}{L_0} \quad (10)$$

Figure 15 : Dispositif moule microscope pour la mesure de l'expansion de prise des revêtements



Comme $L_0 = 100$ mm, $E_{\max}$ est égal à la valeur de l'allongement lue sur le microscope de mesure et convertie en millimètre.

3.5. Analyse statistique

Toutes les valeurs numériques obtenues ont été soumises à une analyse statistique, consistant d'une part en une analyse de variance à une voie de classification, comparant entre elles les moyennes obtenues pour chaque produit examiné, et d'autre part en une classification de ces mê-

mes moyennes selon la méthode de Duncan, pour mettre en évidence les différences statistiquement significatives pouvant apparaître entre elles.

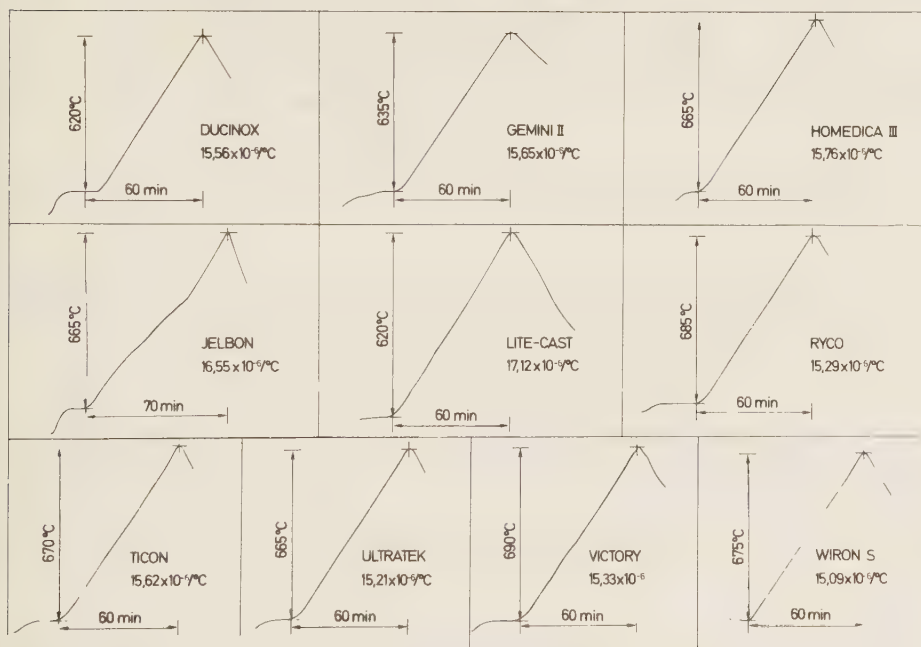
Chaque moyenne citée dans les différents tableaux est toujours accompagnée de sa déviation standard, ou quand cela est plus clair, de son coefficient de variation (déviatiion standard $\times$ 100/moyenne).

4. RESULTATS

4.1. Traces dilatométriques des alliages

La figure 16 regroupe les tracés dilatométriques moyens obtenus pour chaque alliage, entre la température du plateau (65-100°C) et la température maximum (750-800°C).

Figure 16 : Tracés dilatométriques des alliages



4.2. Expansion thermique des alliages

Les résultats obtenus à partir des tracés dilatométriques sont reportés dans le tableau 11 qui mentionne les coefficients d'expansion thermique moyens (avec pour chaque moyenne le coefficient de variation qui lui est associé), ainsi que les pourcentages moyens d'expansion normalisés pour un intervalle de température de 700°C.

Tableau 11. Coefficients d'expansion thermique moyens et pourcentages moyens d'expansion normalisés

Code	Alliage	Nb	$\bar{\alpha} \times 10^{-6}$	C. V. $\bar{\alpha}$ ¹⁾	$\bar{\alpha}$ normalisés ²⁾
D	Ducinox	3	15,56	2,96 %	1,089 %
G	Gemini II	4	15,65	4,77 %	1,095 %
H	Howmedica III	5	15,76	1,24 %	1,103 %
J	Jelbon	3	16,55	5,17 %	1,158 %
L	Lite Cast	3	17,12	2,93 %	1,198 %
R	Ryco AR 1	3	15,29	2,23 %	1,069 %
T	Ticon	3	15,62	2,93 %	1,093 %
U	Ultratek	3	15,21	1,88 %	1,064 %
V	Victory	3	15,33	1,60 %	1,073 %
W	Wiron S	5	15,09	3,90 %	1,056 %

1) C.V. = coefficient de variation = $\frac{\text{déviation standard} \times 100}{\text{moyenne}}$

2) pourcentages moyens d'expansion, normalisés pour un intervalle de température de 700°C

La figure 17 représente sous forme d'histogramme les valeurs moyennes des coefficients d'expansion et des pourcentages d'expansion normalisés figurant dans le tableau 11 ci-dessus.

Le tableau 12 représente les résultats de la classification des coefficients d'expansion thermique selon la méthode de Duncan, après l'analyse de variance mettant en évidence l'existence de différences significatives entre les moyennes.

Les valeurs soulignées d'un trait continu ne présentent pas de différences entre elles, par opposition aux paires de valeurs non reliées par un trait continu.

Les données numériques ayant conduit aux résultats figurant dans le tableau 11 sont citées en détail dans l'annexe I.

Figure 17 : Histogramme de l'expansion thermique des alliages

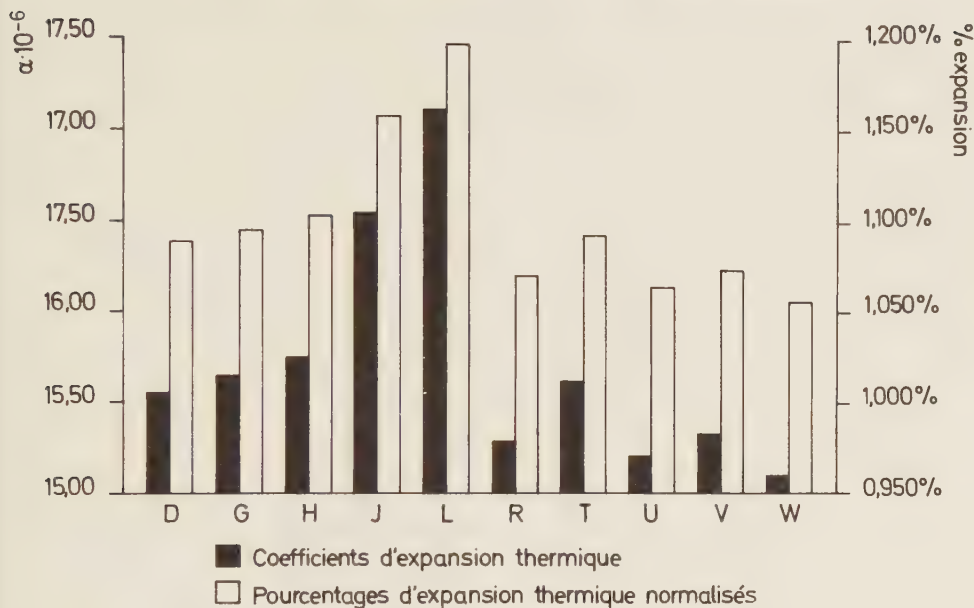


Tableau 12 : Coefficients d'expansion thermique moyens; classification de Duncan

5	3	3	3	3	3	4	5	3	3
W	U	R	V	D	T	G	H	J	L
15,09	15,21	15,29	15,33	15,56	15,62	15,65	15,76	16,55	17,12

4.3. Traces dilatométriques des revêtements

La figure 18 regroupe les tracés dilatométriques moyens obtenus pour chaque revêtement, entre la température du plateau (65-100°C) et la température maximum (750-800°C).

4.4. Expansion thermique des revêtements

Les résultats obtenus à partir des tracés dilatométriques sont reportés dans le tableau 13 sous forme des coefficients d'expansion thermique moyens (avec pour chaque moyenne le coefficient de variation qui lui est associé) et sous forme des pourcentages moyens d'expansion, normalisés pour un intervalle de température de 700°C.

Figure 18 : Tracés dilatométriques des revêtements



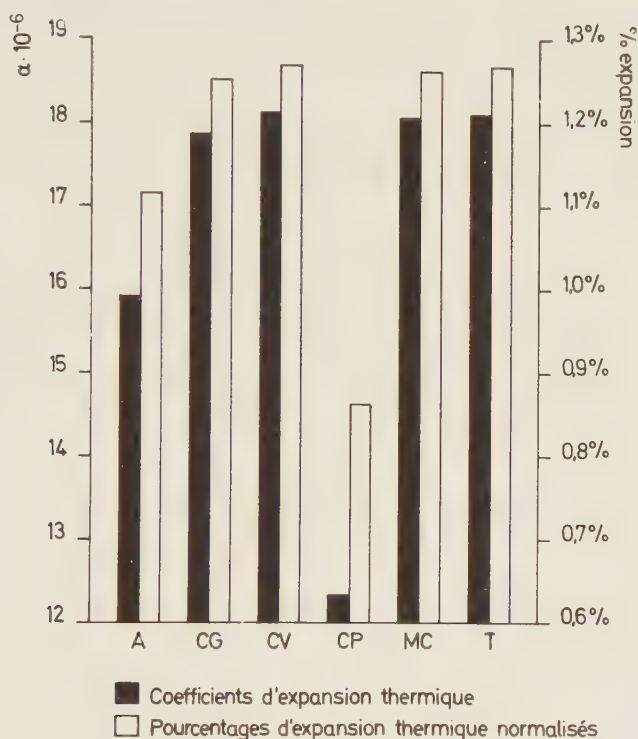
Tableau 13 : Coefficients d'expansion thermique moyens et pourcentages moyens d'expansion normalisés

Code	Revêtement	Nb	$\bar{\alpha} \times 10^{-6}$	C. V. $\bar{\alpha}$ 1)	$\bar{\%}$ normalisés 2)
A	Aurovest	7	15,92	6,79 %	1,114 % 3)
CG	Ceramigold	6	17,87	15,46 %	1,251 % 4)
CV	Ceramvest	7	18,12 %	16,17 %	1,268 % 5)
CP	Complete	7	12,32	18,95 %	0,862 % 6)
MC	Microceram	7	18,05	4,52 %	1,263 % 7)
T	Ticonvest	4	18,10	7,49 %	1,267 % 8)

- 1) C.V. = coefficient de variation = $\frac{\text{(déviati on standard x 100)}}{\text{moyenne}}$
- 2) pourcentages moyens d'expansion, normalisés pour un intervalle de température de 700°C
- 3) valeur citée par BEGO : 1,2 % dès 600°C
- 4) valeur citée par ZRIBI (61) 1,10% à 800°C
- 5) valeur citée par BUNISSET (4) 0,95% à 800°C
- 6) valeur citée par KERR 1,65% dès 600°C
- 7) valeur citée par JELENKO 0,9 % dès 600°C
- 8) valeur citée par ODONCIA 1,5 % dès 600°C
- 9) valeur citée par CMP 1,9 % dès 600°C

La figure 19 représente sous forme d'histogramme les valeurs moyennes des coefficients d'expansion et des pourcentages d'expansion normalisés figurant dans le tableau 13 ci-dessus.

Figure 19 : Histogramme de l'expansion thermique des revêtements



Le tableau 14 représente les résultats de la classification des coefficients d'expansion thermique des revêtements selon la méthode de Duncan, après l'analyse de variance mettant en évidence l'existence de différences significatives entre les moyennes.

Tableau 14 : Coefficients d'expansion thermique moyens; classification de Duncan

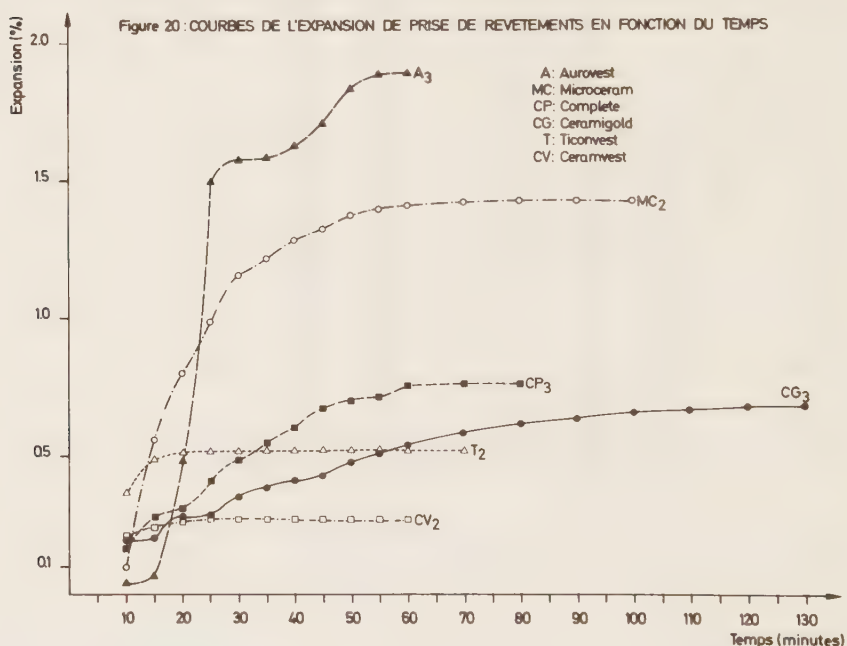
7	7	6	7	4	7
CP	A	CG	MC	T	CV
12,32	15,92	17,87	18,05	18,10	18,12

Les données numériques ayant conduit aux résultats ci-dessus sont citées dans l'annexe II.

4.5. Expansion de prise des revêtements

Les mesures effectuées toutes les 5 minutes jusqu'à stabilisation de l'expansion de prise permettent de tracer les courbes d'expansion reportées dans la figure 20

Figure 20. Courbes de l'expansion de prise des revêtements en fonction du temps



Les expansions de prise moyennes obtenues après stabilisation pour les différents revêtements ont été regroupées dans le tableau 15, en même temps que la déviation standard correspondante, le nombre d'essais effectués et le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation de l'expression.

La figure 21 présente ces mêmes valeurs sous forme d'histogramme, avec l'indication de la déviation standard.

Le tableau 16 représente la classification selon DUNCAN des valeurs moyennes de l'expansion de prise, telle qu'elle a été obtenue après analyse de variance.

Tableau 15. Expansion de prise des revêtements après stabilisation

Code	Revêtement	Nb	Expansion $\bar{\%}$	D.S ¹⁾	Temps (min)
A	Aurovest	3	1,876 % 2)	$\pm 0,027 \%$	60
CG	Ceramigold	3	0,663 %	$\pm 0,015 \%$	140
CV	Ceramvest	4	0,312 %	$\pm 0,209 \%$	60
CP	Complete	3	0,743 % 3)	$\pm 0,013 \%$	60
MC	Microceram	3	1,217 % 4)	$\pm 0,485 \%$	80
T	Ticonvest	6	0,520 %	$\pm 0,149 \%$	60

1) D.S. : déviation standard

2) valeur citée par BEGO : 1,2%

3) valeur citée par JELENKO : 0,2 – 2,5% selon la concentration du liquide spécial

4) valeur citée par ODONCIA : 0,7 – 1,2% selon la concentration du liquide spécial

Figure 21 : Histogramme de l'expansion de prise des revêtements

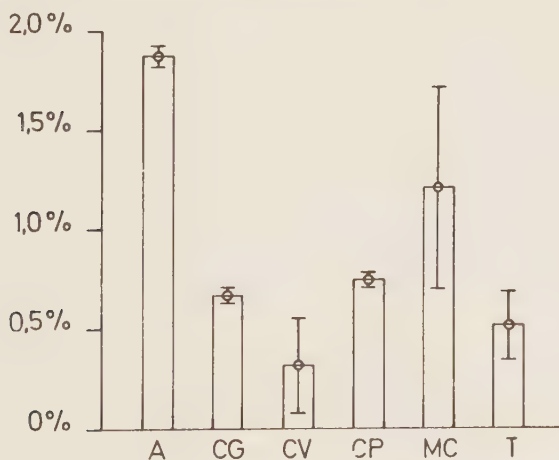


Tableau 16 : Expansion de prise; classification de Duncan

4	6	3	3	3	3
CV	T	CG	CP	MC	A
0,3120	0,5196	0,6633	0,7430	1,2184	1,8760

5. DISCUSSION DES RESULTATS

5.1. Expansion thermique des alliages

Les résultats obtenus lors des essais dilatométriques sont très homogènes; la courbe de dilatation est parallèle à celle qui décrit l'élévation de température, et à l'exception du Jelbon, on ne peut observer aucune inflexion indiquant une transformation de phase à l'état solide.

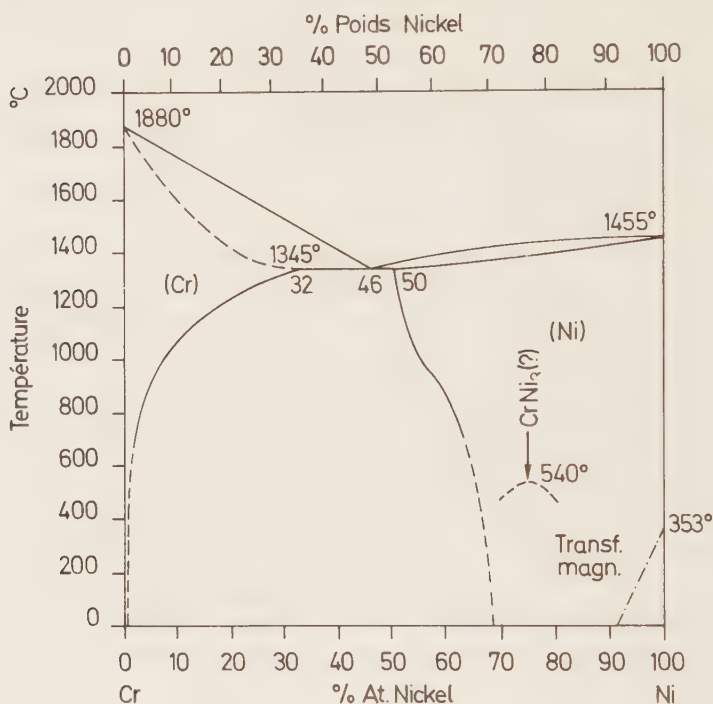
L'examen du diagramme de phase du système nickel-chrome (figure 22) montre en effet que dans le domaine des concentrations correspondant aux alliages examinés, à l'exception du Lite Cast, on se trouve dans un domaine de solution solide, sans apparition de phase nouvelle au cours du refroidissement en-dessous de 800°C. La rupture de pente observée avec le Jelbon se situe aux environs de 580 à 620°C et constituerait la seule indication d'une éventuelle transformation ordre — désordre accompagnée de la formation d'un composé Ni_3Cr , telle qu'elle est suggérée par Hansen (a), mais dont on n'a pas eu à ce jour de complète confirmation (b).

En ce qui concerne l'alliage Lite Cast, composé principalement de nickel, de chrome et de cobalt, tant l'examen des diagrammes de phases binaires Ni-Cr (figure 22) et Co-Cr (figure 23), que celui du diagramme ternaire du système Co-Cr-Ni à température ambiante (figure 24), semblent exclure l'existence d'une transformation à l'état solide au-dessous de 800°C, dans le domaine de composition correspondant approximativement à Co 15 — Cr 18 — Ni 67 (solution solide α , figure 24) ceci est en parfait accord avec l'allure rectiligne de la courbe d'expansion thermique de cet alliage.

Puisque nos essais ont abouti à la détermination d'un paramètre, le coefficient d'expansion thermique, en fonction d'une seule variable, la nature du produit, mais avec un nombre variable de répliques, nous avons eu recours à une analyse de variance à une voie de classification pour l'interprétation statistique des résultats.

-
- (a) M. Hansen : Constitution of binary alloys; Mc Graw-Hill, New York 1958
 - (b) A.H. Sully, E.A. Brandes : Chromium; Butterworths, London 2nd Ed. 1967 p. 323.

Figure 22 : Diagramme d'équilibre du système Ni-Cr, d'après Hansen (a)



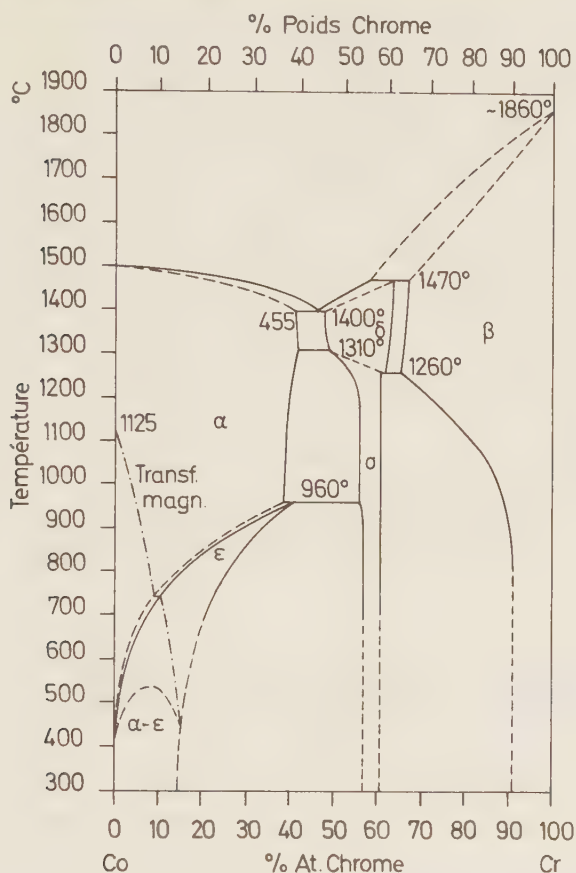
(a) Hansen M.: Constitution of binary alloys Mc Graw-Hill edit. New York 1958.

Analyse de variance

La limite supérieure de signification de la distribution F , pour $P = 0,01$ et les degrés de liberté $\vartheta_1 = 9$ et $\vartheta_2 = 25$ vaut $F_{9,25}^{0,01} = 3,22$. La valeur de F calculée par l'analyse de variance est 3,24, soit supérieure à la limite de signification $F_{9,25}^{0,01} = 3,22$. Il existe ainsi une probabilité de 99% que les moyennes des expansions thermiques des alliages testés présentent entre elles une ou plusieurs différences statistiquement significatives.

Le test de classification de Duncan, appliqué aux moyennes, permet de mettre en évidence trois groupes d'alliages. En raison des chevauchements apparaissant dans la classification (voir tableau 12 page 67), ce nombre de groupes peut être pratiquement réduit à deux, avec des coefficients d'expansion variant entre $15,09 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ et $15,76 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le premier (8 alliages) et entre $16,55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ et $17,12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour le second (2 alliages).

Figure 23 : Diagramme d'équilibre du système Co-Cr, d'après Elsea et al. (c)

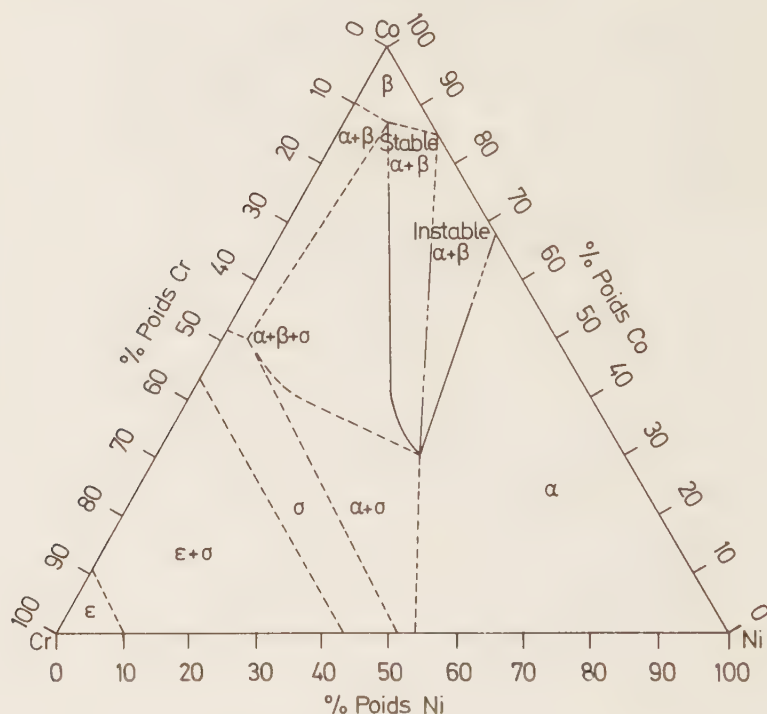


(c) A.R. Elsea, A.B. Westermann, G.K. Manning : Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs 180, 579 (1949).

Il est intéressant de noter que tous les alliages présentant une courbe d'expansion thermique rectiligne se situent dans le premier groupe, alors que le second groupe comprend le Jelbon, pour lequel nous avons déjà relevé la rupture de pente singulière aux environs de 600°C, et le Lite Cast, dont la composition diffère très sensiblement de celle des autres alliages.

Il n'a pas été possible d'établir un parallèle entre les teneurs en nickel ou en chrome des alliages constituant le premier groupe, et leur classement à l'intérieur de ce groupe. Les différences observées entre les coefficients d'expansion des alliages de ce groupe n'étant par ailleurs pas significatives, on n'attachera qu'une valeur purement indicative à leur classement.

Figure 24 : Diagramme d'équilibre du système Co-Cr-Ni à température ambiante, d'après Johnson (d)



(d) R.S. Johnson : PhD Thesis Ann Arbor, Univ. of Michigan 1970

5.2. Expansion thermique des revêtements

Bien que moins homogènes que ceux obtenus pour les alliages, les tracés dilatométriques des revêtements sont néanmoins acceptables : chaque revêtement présente une courbe caractéristique, reproductible d'une éprouvette à l'autre, mettant en évidence les deux inflexions résultant de la transformation structurale (passage de la forme α à la forme β) de la cristobalite et du quartz. La transformation de la tridymite est peu ou pas marquée, car ce produit se trouve en très petite quantité dans les revêtements pour haute température de fusion, son rôle étant de limiter l'expansion de la cristobalite.

Comme pour les alliages, nous avons eu recours à une analyse de variance à une voie de classification pour l'analyse statistique des résultats.

Analyse de variance

Dans le cas présent, la limite supérieure de signification de la distribution F vaut $F_{5,26}^{0,01} = 3,82$. La valeur nettement plus élevée de F obtenue par l'analyse de variance ($F = 6,45$) indique l'existence d'une ou de plusieurs différences statistiquement significatives entre les coefficients d'expansion thermique moyens.

Le test de classification de Duncan (voir tableau 14 page 69) met en évidence une différence significative qui distingue nettement le Complete des autres revêtements : celui-ci présente en effet une expansion thermique plus restreinte que les autres.

Si nous comparons les résultats obtenus dans cette étude avec les courbes d'expansion thermique fournies par les fabricants, nous pouvons faire les constatations suivantes :

- pour l'Aurovest
nous obtenons une expansion moyenne de 1,114% alors que le fabricant présente une courbe dont la stabilisation dès 660°C se situe à 1,2%. Différence : + 0,09%
- pour le Ceramigold
l'expansion moyenne observée sur des échantillons préparés avec du liquide Ceramigold pur est 1,251%, le fabricant indique dans son catalogue de 1968-1969 une expansion de 1,4% dès 700°C avec un mélange de 3 parties de liquide Ceramigold pour 1 partie d'eau, et de 1,5% avec du liquide pur. Différence : + 0,25%
- pour le Ceramvest
l'expansion moyenne observée lors de nos essais est de 1,268% : le fabricant annonce quant à lui 1,65% dès 600°C. Différence : + 0,38%
- pour le Complete
les valeurs que nous avons obtenues (expansion moyenne 0,962%) concordant avec celle du fabricant (0,9% dès 600°C), mais nous avons observé des tassements dans la courbe d'expansion (voir l'analyse des courbes d'expansion thermique). Différence : + 0,04%
- pour le Microceram
l'expansion moyenne mesurée est 1,263%, alors que le fabricant cite la valeur de 1,5% dès 600°C. Différence : + 0,24%

— Pour le Ticonvest

l'expansion moyenne observée est de 1,267%, alors que le fabricant annonce 1,9% dès 600°C. Différence : + 0,63%.

Ces constatations mettent en évidence des différences plus ou moins importantes entre les courbes d'expansion thermique présentées par les fabricants de revêtements et ce que nous avons observé : nos résultats sont toujours inférieurs (entre 0,04 et 0,63% en moins). Les résultats les plus voisins de ceux mentionnés par les fabricants concernent les revêtements Aurovest (+ 0,09%) et Complete (+ 0,04%). On constatera, d'après l'histogramme de la figure 19, que ces deux produits possèdent les pourcentages d'expansion les plus bas (1,114 et 0,862% respectivement), alors que les quatre autres produits testés nous ont donné des valeurs plus élevées et apparemment très voisines (entre 1,251 et 1,268%). Les fabricants de ces quatre derniers revêtements indiquent des valeurs nettement plus élevées, avec des différences s'échelonnant entre + 0,24 et + 0,63% .

L'examen de ces résultats nécessite une certaine prudence, et il serait faux de croire que les quatre revêtements du second groupe (Ceramigold, Ceramvest, Microceram et Ticonvest) sont tout à fait comparables, comme leur expansion thermique moyenne peut le laisser croire. En effet, si l'on se rapporte aux valeurs individuelles obtenues pour les différentes éprouvettes d'un même produit (voir Annexe II), on s'aperçoit que les écarts entre les valeurs extrêmes varient sensiblement d'un produit à l'autre, comme l'indiquent également les coefficients de variation. Le tableau 17 regroupe ces différentes valeurs.

Tableau 17 : Ecart observés pour les expansions thermiques de quatre revêtements

Revêtement	Expans. moyenne observée %	Expans. selon fabricant %	Différ. % 1)	Expans. minimum observée %	Expans. maximum observée %	Coeffic. variat. % 2)
Ceramigold	1,251	1,5	+ 0,25	0,976	1,423	15,48
Ceramvest	1,268	1,65	+ 0,38	1,065	1,630	16,16
Microceram	1,263	1,5	+ 0,24	1,179	1,352	4,53
Ticonvest	1,267	1,9	+ 0,63	1,153	1,371	7,49

1) Différence : Expansion indiquée par le fabricant moins expansion moyenne observée

2) Coefficient de variation : pourcentage de la déviation standard par rapport à la moyenne

Les expansions maximum observées avec les deux premiers revêtements de ce groupe se rapprochent sensiblement de la valeur indiquée par le fabricant, alors que le Ticonvest, qui possède par ailleurs un coefficient de variation assez faible, reste très éloigné de la valeur indiquée par la firme CMP Ind.

Le coefficient de variation, qui reflète la dispersion des résultats obtenus, apparaît donc ici comme un élément d'appréciation important et, à expansions thermiques moyennes identiques, on peut préférer un produit dont l'expansion ne correspond peut-être pas aux données de son fabricant, mais dont la constance dans les résultats obtenus augmente la fiabilité.

Ces considérations sur la dispersion des résultats nous amènent à faire quelques remarques complémentaires.

5.3. Différences entre les résultats obtenus pour les alliages et pour les revêtements

Les résultats enregistrés lors des tests dilatométriques concernant les revêtements sont moins homogènes que ceux qui touchent aux alliages. Les causes d'un tel comportement peuvent être réparties en quatre groupes :

- a) Le matériau lui-même est moins homogène : chaque éprouvette de revêtement est préparée de manière artisanale, en mélangeant une quantité pesée de poudre dans une quantité mesurée de liquide. Le brassage des constituants, nécessairement différents d'une éprouvette à l'autre, peut entraîner des différences dans leur degré de réactivité et leur compacité, notamment. La structure du matériau lui-même s'en trouve affectée, ce qui n'est pas le cas pour les alliages, élaborés industriellement. En outre, dans l'étape de mise en forme des matériaux, la technique de coulée centrifuge utilisée pour les alliages assure une plus grande reproductibilité que le remplissage manuel des moules de revêtement, par vibration et gravité.
- b) La difficulté de réalisation des éprouvettes de revêtement (nombreuses fractures, bulles d'air emprisonnées lors de l'écoulement dans le moule) a causé une importante perte de temps : il s'est souvent écoulé un temps relativement long (plusieurs jours) entre la confection de l'échantillon et son passage dans le dilatomètre, ce qui peut expliquer une plus grande dispersion des résultats (un revêtement éventé n'a plus les mêmes caractéristiques qu'un revêtement frais).
- c) La fragilité des revêtements ainsi que leur structure granuleuse ont rendu trop imprécise la mesure de la longueur des éprouvettes :

on ne possède donc pas de rapport de longueur entre chaque échantillon et l'étalon de Pyros, ce qui réduit la précision des calculs.

- d) Si l'on se réfère à l'analyse statistique des résultats, on constate que le revêtement qui présente la plus faible déviation standard, et par conséquent un coefficient de variation minimum est le Microceram; ce revêtement a pu être étudié dans de meilleures conditions que les autres, car la réalisation des éprouvettes a été moins délicate, et celles-ci ont pu être testées dans le dilatomètre sans délai. A l'opposé, le revêtement Complete présente une déviation standard et un coefficient de variation élevés, bien que les tests aient été réalisés sans problèmes particuliers : la dispersion de ses résultats provient donc soit de sa composition, soit de sa moins bonne aptitude à supporter les manipulations nécessairement inégales propres à la technique de préparation des éprouvettes.

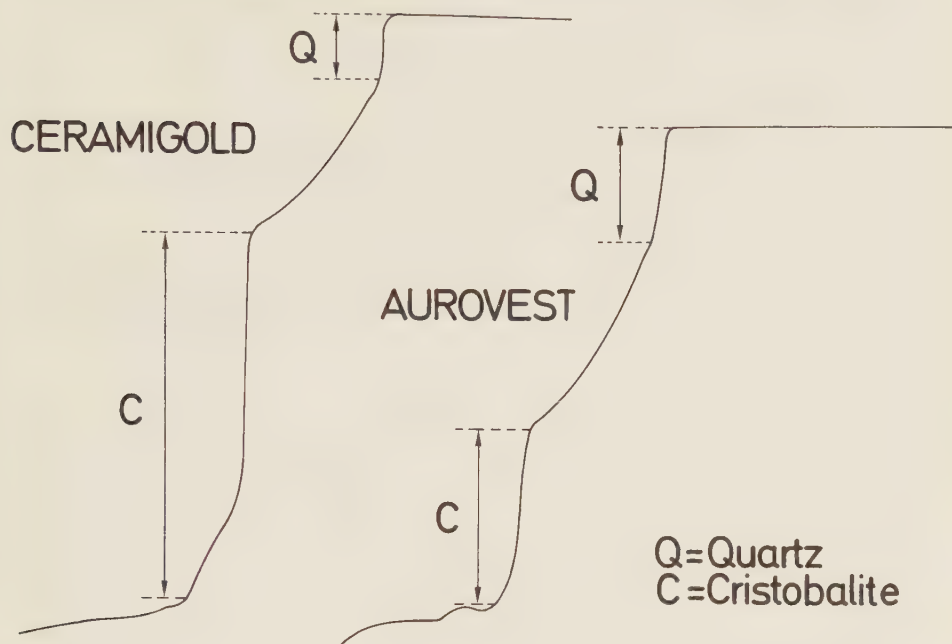
5.4. Analyse des courbes d'expansion thermique des revêtements

Les revêtements étudiés sont formés de particules réfractaires en silice, agglomérées par un liant à base de phosphate, à l'exception du Ticonvest dont le liant est du plâtre. L'expansion thermique de ces revêtements varie en fonction du mélange des formes allotropiques des particules de silice; c'est ainsi que chaque revêtement présente une courbe d'expansion thermique caractéristique, dans laquelle la position des inflexions résultant des inversions de la cristobalite et du quartz nous renseigne approximativement sur les proportions respectives de ces deux constituants.

La figure 25 montre à gauche la courbe d'expansion thermique du Ceramigold, caractérisée par une proportion élevée de cristobalite, comme l'indique la très forte expansion observée aux alentours de 250°C. La part de l'expansion due au quartz est plus faible, ainsi qu'en témoigne la rupture de pente assez brève obtenue en fin de courbe. A l'opposé, la courbe de l'Aurovest, à droite, indique une proportion plus grande de quartz au dépend de la cristobalite. L'examen de ces deux courbes permet d'évaluer à environ 65% la teneur en cristobalite du revêtement Ceramigold, contre 35% environ dans l'Aurovest.

Pour chaque revêtement, nous avons en outre procédé à l'enregistrement d'une courbe d'expansion thermique d'un type particulier, en stabilisant la température à 250°C, puis à 600°C, soit juste au-dessus des températures d'inversions respectives de la cristobalite et du quartz; ces paliers permettent d'obtenir des inversions sans altération due à la dynamique du chauffage, et par là-même une expansion complète sans contrainte. Ces courbes n'ont cependant pas montré de différence dans l'expansion thermique totale de chaque revêtement.

Figure 25 : Courbes d'expansion thermique des revêtements Ceramigold et Aurovest : mise en évidence des formes allotropiques de la silice



Le revêtement Complete présente une courbe d'expansion thermique particulière, puisqu'après les inversions de la cristobalite et du quartz, on peut observer un tassement de l'expansion (voir figure 18). Dans l'état de nos connaissances, nous ne pouvons pas dire si ce phénomène (qui se retrouve lors de chaque essai) doit être attribué à un tassement du liant ou à une particularité du réfractaire. C'est toutefois pour ce revêtement que nos résultats correspondent le mieux à ceux que fournit le fabricant, en ce qui concerne l'expansion thermique moyenne.

La présence des deux inflexions sur la courbe d'expansion thermique des revêtements appelle la remarque suivante à propos du coefficient d'expansion thermique. Cette grandeur exprime en effet l'expansion obtenue pour un accroissement de température de 1°C , sans que l'on précise dans quel intervalle cette expansion est produite. Dans les valeurs que nous avons calculées pour les revêtements, nous avons obtenu un coefficient d'expansion moyen, entre 100 et 800°C . En fait, ce coefficient varie très fortement dans cet intervalle, et les valeurs que l'on pourrait calculer entre 100 et 300°C , par exemple, n'auraient plus rien de commun avec les valeurs moyennes que nous avons rassemblées dans le tableau 12 page 67.

Ces résultats n'ont de signification que si l'on précise l'intervalle pour lequel ils ont été obtenus. Ceci explique pourquoi on préfère généralement exprimer l'expansion thermique des revêtements en pourcent.

5.5. Expansion de prise des revêtements

L'expansion de prise des revêtements a été mesurée toutes les cinq minutes, dès la solidification de la masse (dix à douze minutes après le malaxage), et ceci jusqu'à stabilisation. Les valeurs mesurées sont comprises entre 0,2% de la longueur initiale (Ceramvest) et 1,85% (Aurovest).

Il n'y a pas de corrélation entre les proportions de cristobalite et de quartz et l'expansion de prise, puisque cette dernière est due essentiellement à l'expansion du liant (alors que l'expansion thermique est due à l'augmentation de volume du réfractaire).

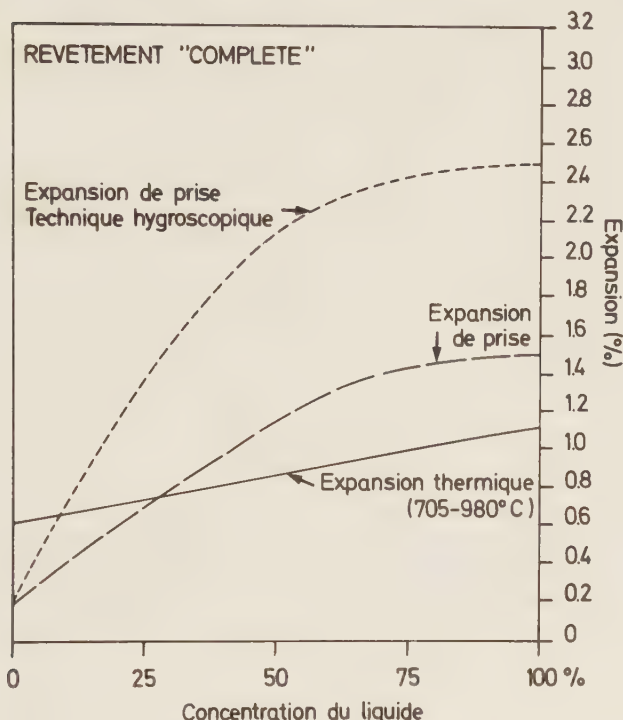
Les mesures d'expansion de prise que nous avons effectuées n'ont qu'une valeur comparative, propre à nos essais, puisque nous n'avons pas respecté la spécification de l'American Dental Association. Celle-ci précise que les mesures doivent être effectuées sur un échantillon de vingt centimètres de longueur, en déterminant l'expansion dans deux directions. En raison de l'équipement dont nous disposons, nous avons réduit la taille de l'échantillon à dix centimètres, et nous nous sommes contentés de mesurer l'expansion dans une seule direction, ce qui n'exige l'utilisation que d'un seul microscope de mesure.

Il est important de noter que la partie de notre étude consacrée à l'expansion de prise des revêtements a été volontairement simplifiée. Nous n'avons pas utilisé toutes les possibilités de modifier l'expansion qu'offrent les dilutions du liquide servant au malaxage; en outre, nous avons toujours réalisé une expansion de prise normale, et renoncé à la technique hygroscopique (immersion totale dans l'eau durant la prise). Cette simplification provient du fait que nous ne désirions qu'une valeur indicative de l'expansion de prise, obtenue dans des conditions standardisées et sans contrainte qui, additionnée à l'expansion thermique, donne pour chaque revêtement la valeur maximale de son expansion globale. Il faut néanmoins se souvenir que dans l'utilisation normale pratique de ces revêtements, le cylindre constitue un obstacle à l'expansion, et réduit de ce fait la valeur globale de cette dernière. Ainsi, en mettant en rapport l'expansion de prise sans contrainte avec l'expansion thermique des alliages, on peut tirer quelques conclusions sur les couples alliage-revêtement théoriquement les plus compatibles.

La figure 26 montre un exemple des variations importantes que présente l'expansion de prise selon la technique utilisée (prise normale ou technique hygroscopique) et les concentrations de liquide. On relèvera en outre que, lorsque le mélange se fait avec de l'eau pure, au lieu

de la solution de silice fournie par le fabricant, l'expansion hygroscopique devient négligeable (cf Craig et Peyton réf. 33 page 272).

Figure 26 : Expansion de prise du revêtement Complete
(Thermotrol Technician; J.F. Jelenko nov 74)



5.6. Implications pratiques

Cette étude dilatométrique débouche sur deux considérations pratiques importantes :

- 1) La précision des coulées étant directement en rapport avec la compatibilité entre l'alliage et le revêtement dans lequel il est coulé, puisque l'expansion du moule (expansion de prise plus expansion thermique), doit compenser le plus exactement possible la contraction de refroidissement de l'alliage, il est nécessaire de rechercher les couples alliage—revêtement présentant les valeurs d'expansion les plus favorables, compte tenu des températures de fusion des différents alliages.
- 2) Dans la technique céramo-métallique, la connaissance précise de l'expansion thermique des alliages est nécessaire pour obtenir une liaison

alliage—porcelaine de bonne qualité : il est absolument indispensable pour cela que les coefficients d'expansion thermique de la porcelaine et du métal sur lequel elle est cuite soient aussi proches que possible.

Le tableau 18 résume les valeurs d'expansion des alliages et des revêtements étudiés, ainsi que celles de deux types de porcelaine.

Tableau 18 : Comparaison des expansions des alliages, revêtements et porcelaine

ALLIAGES			
Code	Expansion thermique normalisée 1)	Code	Expansion thermique normalisée 1)
W	1,056 %	T	1,093 %
U	1,064 %	G	1,095 %
R	1,069 %	H	1,103 %
V	1,073 %	J	1,158 %
D	1,089 %	L	1,198 %

REVETEMENTS			
Code	Expansion de pise 2)	Expansion thermique normalisée 3)	Expansion totale
CV	0,312 %	1,268 %	1,580 %
CP	0,743 %	0,862 %	1,605 %
T	0,520 %	1,267 %	1,787 %
CG	0,663 %	1,251 %	1,914 %
MC	1,217 %	1,263 %	2,480 %
A	1,876 %	1,114 %	2,990 %

PORCELAINES	
Code	Expansion thermique normalisée 4)
* VO	0,924 %
** UD	1,050 %

(1) selon tableau 11, p. 66

(2) selon tableau 15, p. 71

(3) selon tableau 13, p. 68

(4) selon les valeurs citées par HARCOURT et al (15)

* Vita VMK opaque — ** Vita VMK dentine

Ce tableau montre que tous les revêtements permettent de compenser les contractions de refroidissement des différents alliages. On pourrait même se demander si certains revêtements ne compensent pas trop cette contraction (Ceramigold et surtout Microceram et Aurovest) : néanmoins n'oublions pas que l'expansion du moule doit être supérieure à la contraction du métal, puisque ce dernier, lorsqu'il parvient dans le moule, possède une température plus élevée que celle du revêtement, et qu'ainsi son intervalle de refroidissement est plus important que celui du moule. Cette surexpansion du revêtement semble d'ailleurs être voulue par les fabricants qui proposent les paires alliage—revêtement suivantes : Wiron S-Aurovest; Jelbon - Complete; Ticon - Ticonvest; Gemini II - Ceramvest. Si tel n'était pas le cas, que faudrait-il penser de la discordance entre les expansions des éléments constituant ces couples ? Seule une étude comparant la précision des coulées permettra de préciser la compatibilité de ces associations alliage — revêtement.

En ce qui concerne la liaison céramo-métallique, nous pouvons constater une bonne concordance entre les porcelaines Vita VMK opaque et dentine et les alliages Wiron S, Ultratek, Ryco AR1, Victory, Ducinox, Ticon et Gemini II. En revanche, le Jelbon ne semble pas adapté pour ces porcelaines, ce qui laisse supposer que le coefficient d'expansion thermique des porcelaines Ceramo et Cameo, préconisées pour l'alliage Jelbon, est probablement supérieur à celui des porcelaines VITA. Le Howmedica III et le Lite Cast, qui sont destinés aux travaux de prothèse conjointe sans recouvrement de porcelaine, n'entrent évidemment pas dans cette comparaison.

6. CONCLUSION

La partie de cette étude consacrée aux alliages a montré que leurs coefficients d'expansion thermique sont très voisins (entre 15,09 et 15,76 $\times 10^{-6}$ /degré C), sauf pour deux d'entre eux qui présentent des coefficients beaucoup plus élevés. La première exception (alliage Lite Cast, coefficient d'expansion thermique 17,12 $\times 10^{-6}$ /degrés C) peut s'expliquer par une différence importante de composition de l'alliage : en effet, ce produit contient beaucoup plus de cobalt que les autres alliages étudiés (entre 12 et 16%). Le second alliage dont le comportement est différent est le Jelbon. Nous avons observé que sa courbe d'expansion thermique est singulière, caractérisée par une rupture de pente aux environs de 580-620 degrés C; cette inflexion pourrait s'expliquer par une transformation ordre-désordre accompagnée de la formation d'un composé intermétallique Ni_3Cr . Signalons que l'hypothèse de la formation de ce composé n'a pas encore été prouvée à ce jour.

Les coefficients d'expansion thermique des alliages non précieux sont plus élevés que ceux des alliages céramo-métalliques précieux (par exemple 14,6 $\times 10^{-6}$ /degrés C (46)) ou semi-précieux (par exemple 14,8 $\times 10^{-6}$ /degrés C (47)). Toutefois, ces trois types d'alliages s'utilisent avec les mêmes revêtements pour haute température de fusion; il semble a priori que la précision de coulée ne peut pas être identique lorsqu'on coule des alliages à coefficients d'expansion thermique différents dans un revêtement offrant la même compensation pour chacun. Aussi, avec les alliages non-précieux, il paraît nécessaire de choisir les revêtements qui présentent la plus forte expansion globale.

Les coefficients d'expansion thermique d'un alliage et d'un revêtement ne sont cependant pas le seul critère garantissant la précision d'une coulée : des essais effectués à l'Ecole de Médecine Dentaire de Genève ont révélé que les coulées obtenues avec deux alliages Ni-Cr présentant des coefficients d'expansion thermique situés dans les limites mentionnées plus haut, et un revêtement ayant fourni dans le cadre de la présente étude des résultats homogènes pour l'expansion de prise et l'expansion thermique, n'atteignent pas la précision obtenue avec les alliages précieux ou semi-précieux. La coulabilité de l'alliage est le deuxième facteur qui entre en jeu dans la précision des coulées : elle est en relation avec la densité de l'alliage, comme l'ont montré les études de Mohamed (29) et de Nitkin (31). Un troisième facteur diminuant la précision de coulée des alliages non-précieux est certainement leur température de fusion élevée;

la contraction de refroidissement plus importante qui en résulte augmente encore les difficultés de compensation dues à leurs coefficients d'expansion thermique plus élevés.

En ce qui concerne la liaison céramo-métallique, rappelons que le coefficient d'expansion thermique des porcelaines destinées à la cuisson sur métal a été fortement augmenté, (par exemple $13,2 \times 10^{-6}$ / degrés C (15) et $14,5 \times 10^{-6}$ / degrés C (10)) et de ce fait bien adapté à celui des alliages nobles; il reste cependant un peu trop faible par rapport à celui des alliages non-précieux, ce qui pourrait expliquer, en partie, les ruptures qui se produisent parfois entre ce dernier type d'alliage et la porcelaine.

A l'exception du Ticonvest, dont le liant est du plâtre, tous les revêtements étudiés dans ce travail ont un liant à base de phosphate. Les six revêtements soumis à notre examen ont révélé des coefficients d'expansion thermique comparables entre eux (entre $16,55$ et $17,12 \times 10^{-6}$ / degrés C); chaque produit présente une courbe caractéristique, avec ses inflexions plus ou moins prononcées dépendant des proportions respectives des deux types de réfractaire (cristobalite et quartz) entrant dans sa composition. Toutefois, les résultats enregistrés avec les revêtements sont moins homogènes que ceux qui ont été mesurés pour les alliages, ce qui s'explique par la structure du matériau et par sa mise en oeuvre (élaboration artisanale de chaque échantillon, avec nombreuses possibilités de variations d'une éprouvette à l'autre). Pour tous les revêtements nous avons obtenu des résultats inférieurs à ceux annoncés par les fabricants, ce sont l'Aurovest et le Complete (qui possèdent par ailleurs les pourcentages d'expansion thermique les plus bas) qui nous ont fourni les résultats les plus proches de ceux que citent les fabricants. Pour expliquer cette différence, nous avançons les deux hypothèses suivantes : soit notre méthode de mesure diffère de celle utilisée par les fabricants, soit le délai écoulé entre la confection des échantillons et leur examen dilatométrique dénature le produit et lui fait perdre une partie de sa capacité d'expansion thermique. Notons enfin le comportement singulier du revêtement Complete, qui présente un affaissement de la courbe d'expansion après les inversions de la cristobalite et du quartz, dû soit à un tassement de liant, soit à une particularité des réfractaires utilisés.

Pour compléter notre étude des revêtements, nous avons procédé à la mesure de leur expansion de prise, due à l'augmentation de volume du liant. Pour ce faire, nous avons simplifié la méthode décrite dans la spécification de l'American Dental Association et réalisé un porte-échantillon en forme de gouttière longue de dix centimètres, avec une extrémité fixe, et une mobile sur laquelle est gravée une ligne-repère, dont le déplacement est suivi à l'aide d'un microscope de mesure. Les mesures effectuées toutes les cinq minutes ont révélé que l'expansion de prise n'est stabilisée qu'après un délai de trente minutes à deux heures,

supérieur dans la plupart des cas à celui généralement admis dans la pratique. Les résultats obtenus ont présenté une dispersion élevée. Relevons toutefois que nos essais diffèrent de l'utilisation pratique des revêtements pour les deux raisons suivantes : d'une part, l'expansion de prise mesurée n'est pas limitée comme elle l'est normalement par le cylindre, et d'autre part nous n'avons pas fait varier cette expansion par une quelconque des techniques hygroscopiques. En conséquence surtout de l'absence de cylindre, l'expansion de prise que nous avons mesurée doit être supérieure à celle observée pratiquement.

La somme de l'expansion de prise et de l'expansion thermique constitue l'expansion globale des revêtements, qui est, dans tous les cas étudiés ici, largement suffisante pour compenser la contraction de refroidissement des alliages non-précieux. Certaines valeurs nous font même penser à une surcompensation, qui pourrait d'ailleurs être voulue, puisque nous la retrouvons dans les paires alliage-revêtement proposées par certains fabricants.

A notre avis, l'emploi des alliages non-précieux est actuellement limité par le manque de précision des coulées, malgré une technique de coulée raffinée et l'utilisation de revêtements à forte expansion. Toutefois, en raison de leur développement récent, il est certain que nous ne possédons pas encore, pour les alliages non-précieux, une expérience aussi importante que celle acquise au cours des années avec les alliages précieux, et que des améliorations pourraient être apportées à leur technique d'utilisation. Pour combler ce retard, il est nécessaire de procéder à une étude systématique de la précision des coulées, fondée sur la compatibilité des couples alliages-revêtements, et sur l'observation de l'influence de certains paramètres, tels que les propriétés de coulabilité des alliages, la qualité de surface des coulées, la technique de mise en revêtement (technique hygroscopique notamment), et l'importance des variations de concentration de la solution du gel de silice fournie pour la préparation des revêtements.

En conclusion de cette recherche, nous pouvons dire que les résultats enregistrés concernant l'expansion thermique des alliages non-précieux étudiés représentent une contribution importante à la connaissance du comportement de ces alliages au cours de leur mise en oeuvre. L'étude des revêtements a donné des résultats moins homogènes du fait des nombreux paramètres qui interviennent lors de leur mise en oeuvre.

Ce facteur rend difficile l'établissement de paires précises alliage-revêtement. Mais malgré les problèmes qui subsistent concernant la précision de coulée des alliages non-précieux, cette étude représente une base de départ nécessaire pour toute recherche ultérieure.

ANNEXE I

Valeurs obtenues lors de l'étude dilatométrique des alliages

Plutôt que de présenter une longue liste de calculs, nous avons établi pour chaque alliage ou revêtement étudié un tableau résumant les valeurs obtenues et calculées lors des essais. Chaque tableau mentionnera les valeurs suivantes :

- A_x** : amplitude de la courbe de dilatation (en mm)
L_x : longueur de l'échantillon (en mm)
T_x : intervalle de température (en °C) entre le plateau et la température maximum, pour lequel a été mesuré A_x
x : coefficient d'expansion thermique $\times 10^{-6}$
L_x : pourcentage d'expansion thermique effectif
L_{x700} : pourcentage d'expansion thermique normalisé pour un intervalle de température de 700°C

ALLIAGE DUCINOX

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
D ₁	93,5	50,1	595	0,1571	15,86	0,94	1,110
D ₂	96	49,7	650	0,1489	15,03	0,98	1,052
D ₃	95	49,9	610	0,1564	15,78	0,96	1,104
x					15,56		1,089
D.S. %							0,032 %
C.V. %					2,96 %		2,93 %
$x \cdot 10^{-6}$					46,68		
$x^2 \cdot 10^{-10}$					7,2685		

ALLIAGE GEMINI II

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
G ₁	105	50,1	685	0,1532	15,47	1,06	1,082
G ₂	105	49,9	685	0,1539	15,53	1,06	1,087
G ₃	97,5	50,1	660	0,1477	14,91	0,98	1,043
G ₄	83,5	50,1	505	0,1653	16,69	0,84	1,168
x					15,65		1,095
D.S. %							0,052 %
C.V. %					4,77 %		4,79 %
x.10 ⁻⁶					62,62		
x ² .10 ⁻¹⁰					9,8204		

ALLIAGE HOWMEDICA III

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
H ₁	106	50	685	0,1551	15,65	1,07	1,095
H ₂	106,5	50	685	0,1558	15,72	1,08	1,100
H ₃	105,5	49,9	685	0,1546	15,61	1,07	1,092
H ₄	103	49,8	665	0,1558	15,73	1,05	1,101
H ₅	97,5	49,8	615	0,1595	16,10	0,99	1,127
x					15,76		1,103
D.S. %							0,014 %
C.V. %					1,24 %		1,26 %
x.10 ⁻⁶					78,82		
x ² .10 ⁻¹⁰					1,2429		

ALLIAGE JELBON

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
J ₁	109	49,5	635	0,1737	17,54	1,11	1,227
J ₂	106	49,5	675	0,1589	16,04	1,08	1,122
J ₃	108	50	680	0,1591	16,06	1,09	1,124
x					16,55		1,158
D.S. %							0,060 %
C.V. %					5,17 %		5,18 %
x.10 ⁻⁶					49,65		
x.10 ⁻¹⁰					8,2331		

ALLIAGE LITE CAST

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
L ₁	113	50	690	0,1641	16,56	1,14	1,159
L ₂	97	49,5	565	0,1738	17,54	0,99	1,227
L ₃	103	49,5	610	0,1709	17,25	1,05	1,207
x D.S. % C.V. % x, 10 ⁻⁶ x ² · 10 ⁻¹⁰					17,12 2,93 % 51,36 8,7994		1,198 0,035 % 2,92 %

ALLIAGE RYCO ARI

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
R ₁	105	50,1	680	0,1544	15,58	1,06	1,090
R ₂	102,5	50	695	0,1478	14,91	1,04	1,043
R ₃	102,5	50	675	0,1522	15,36	1,04	1,075
x D.S. % C.V. % x, 10 ⁻⁶ x ² · 10 ⁻¹⁰					15,29 2,23 % 45,87 7,0162		1,069 0,024 % 2,24 %

ALLIAGE TICON

Code	A (mm)	L (mm)	T (°C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
T ₁	100,5	50,2	670	0,1497	15,11	1,01	1,057
T ₂	105	50,2	670	0,1564	15,79	1,06	1,105
T ₃	105,5	50,2	665	0,1583	15,98	1,06	1,118
x D.S. % C.V. % x, 10 ⁻⁶ x ² · 10 ⁻¹⁰					15,62 2,93 % 46,88 7,3331		1,093 0,032 % 2,94 %

ALLIAGE ULTRATEK

Code	A (mm)	L (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
U ₁	103	50,1	685	0,1504	15,18	1,04	1,062
U ₂	94	50,1	630	0,1480	14,94	0,95	1,045
U ₃	104,5	50,1	680	0,1537	15,51	1,06	1,085
x D.S. % C.V. % x.10 ⁻⁶ x.10 ⁻¹⁰					15,21 1,88 % 45,64 6,9455		1,064 0,020 % 1,89 %

ALLIAGE VICTORY

Code	A (mm)	L (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
V ₁	103,5	49,8	690	0,1509	15,23	1,05	1,066
V ₂	104,5	49,8	700	0,1502	15,16	1,06	1,061
V ₃	105	50	680	0,1547	15,62	1,06	1,093
x D.S. % C.V. % x.10 ⁻⁶ x ² .10 ⁻¹⁰					15,33 1,60 % 46,01 7,060		1,073 0,017 % 1,60 %

ALLIAGE WIRON S

Code	A (mm)	L (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
W ₁	101,5	49,3	700	0,1456	14,69	1,03	1,028
W ₂	100	49,7	670	0,1504	15,19	1,02	1,063
W ₃	93	49,2	640	0,1479	14,93	0,96	1,045
W ₄	97	49,5	680	0,1443	14,57	0,99	1,019
W ₅	108	49,3	690	0,1591	16,05	1,11	1,123
x D.S. % C.V. % x.10 ⁻⁶ x ² .10 ⁻¹⁰					15,09 3,90 % 75,46 0,1140		1,056 0,041 % 3,91 %

ANNEXE II

Valeurs obtenues lors de l'étude dilatométrique des revêtements

La présentation est faite de la même manière que pour les alliages, mais nous ne faisons pas figurer la valeur L_x , puisque nous n'avons pas mesuré la longueur de chaque échantillon de revêtement. Nous leur avons attribué une valeur conventionnelle de 50.0 mm.

REVETEMENT AUROVEST

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L_{700} (%)
A ₁	107,5	695	0,1547	15,61	1,085	1,092
A ₂	116,5	685	0,1701	17,17	1,176	1,202
A ₃	116	685	0,1693	17,09	1,171	1,196
A ₄	114,5	690	0,1659	16,75	1,156	1,172
A ₅	97,5	680	0,1434	14,47	0,984	1,012
A ₆	105	685	0,1533	15,47	1,060	1,083
A ₇	99	670	0,1478	14,91	0,999	1,044
x				15,92		1,114
D.S. %						0,076 %
C.V. %				6,79 %		6,81 %
$x \cdot 10^{-6}$				111,50		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,1783		

REVETEMENT CERAMIGOLD

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L_{700} (%)
CG ₁	138	685	0,2014	20,33	1,393	1,423
CG ₂	139,5	695	0,2007	20,26	1,408	1,418
CG ₃	130,5	690	0,1891	19,09	1,317	1,336
CG ₄	124	670	0,1850	18,68	1,252	1,308
CG ₅	94	680	0,1382	13,95	0,942	0,976
CG ₆	105,5	715	0,1476	14,89	1,065	1,042
x				17,87		1,251
D.S. %						0,193 %
C.V. %				15,46 %		15,48 %
$x \cdot 10^{-6}$				107,23		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,1955		

REVETEMENT CERAMVEST

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
CV ₁	150	650	0,2307	23,29	1,514	1,630
CV ₂	104,5	670	0,1559	15,74	1,055	1,102
CV ₃	130	685	0,1898	19,16	1,312	1,341
CV ₄	124	680	0,1824	18,41	1,252	1,287
CV ₅	140	720	0,1944	19,63	1,413	1,374
CV ₆	104	690	0,1507	15,21	1,050	1,065
CV ₇	107	700	0,1528	15,43	1,080	1,080
x				18,12		1,268
D.S. %						0,205 %
C.V. %				16,17 %		16,16 %
$x \cdot 10^{-6}$				126,89		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,2352		

REVETEMENT COMPLETE

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
CP ₁	69	630	0,1095	11,05	0,697	0,773
CP ₂	68	685	0,0992	10,02	0,686	0,701
CP ₃	83	650	0,1276	12,89	0,837	0,902
CP ₄	87	675	0,1288	13,01	0,878	0,911
CP ₅	84,5	690	0,1224	12,36	0,853	0,865
CP ₆	111,5	670	0,1664	16,80	1,125	1,176
CP ₇	67	670	0,1000	10,09	0,676	0,706
x				12,32		0,862
D.S. %						0,164 %
C.V. %				18,95		18,99 %
$x \cdot 10^{-6}$				86,24		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,1095		

REVETEMENT MICRO CERAM

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
MC ₁	122,5	640	0,1914	19,32	1,236	1,352
MC ₂	113,5	610	0,1860	18,78	1,145	1,315
MC ₃	117	665	0,1759	17,76	1,181	1,243
MC ₄	111,5	620	0,1798	18,15	1,125	1,271
MC ₅	123	690	0,1782	17,99	1,241	1,259
MC ₆	117	675	0,1733	17,49	1,181	1,224
MC ₇	111	665	0,1669	16,85	1,120	1,179
x				18,05		1,263
D.S. %						0,057 %
C.V. %				4,52 %		4,53 %
$x \cdot 10^{-6}$				126,37		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,2286		

REVETEMENT TICONVEST

Code	A (mm)	T (° C)	D (mm)	$\alpha \cdot 10^{-6}$	L (%)	L ₇₀₀ (%)
T ₁	129	665	0,1939	19,58	1,302	1,371
T ₂	108,5	665	0,1631	16,47	1,095	1,153
T ₃	119,5	685	0,1744	17,61	1,206	1,233
T ₄	123,5	665	0,1857	18,74	1,246	1,312
x				18,10		1,267
D.S. %						0,095 %
C.V. %				7,49 %		7,49 %
$x \cdot 10^{-6}$				72,42		
$x^2 \cdot 10^{-10}$				0,1317		

ANNEXE III

Expansion de prise des revêtements

Les résultats des mesures de l'expansion de prise des revêtements sont présentés sous forme de tableau, avec en regard du nombre de minutes suivant la coulée de l'échantillon, l'allongement de ce dernier en microns, observé au microscope micrométrique. Les valeurs mesurées ont permis d'établir pour chaque revêtement un diagramme où l'expansion en pourcentage de la longueur initiale est représenté en fonction de l'intervalle de temps: ces diagrammes indiquent la dispersion des mesures, c'est-à-dire pratiquement la reproductibilité qu'offre la manipulation des différents revêtements.

REVETEMENT AUROVEST : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons		
	1	2	3
10	52	31	43
15	264	334	66
20	998	1242	483
25	1286	1296	1500
30	1514	1484	1580
35	1632	1600	1584
40	1733	1752	1628
45	1750	1800	1712
50	1831	1860	1836
55	1845	1890	1890
60	1845	1890	1890

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 1,876%

D.S. : déviation standard : 0,027%

REVETEMENT CERAMIGOLD : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons		
	1	2	3
10	315	250	195
15	326	291	206
20	338	315	282
25	359	337	287
30	394	354	356
35	422	381	388
40	433	405	415
45	472	416	429
50	496	437	480
55	506	472	510
60	514	490	537
65	527	502	556
70	550	527	578
75	570	555	598
80	605	577	617
85	620	592	621
90	632	616	632
95	635	620	654
100	638	621	661
105	643	629	667
110	650	633	672
115	658	642	676
120	660	650	679
125	661	650	679
130	661	650	679

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 0,663%

D.S. : déviation standard : 0,015%

REVETEMENT CERAMVEST : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons			
	1	2	3	4
10	112	211	487	123
15	112	241	537	125
20	154	262	585	140
25	178	268	611	146
30	178	268	619	172
35	178	268	619	180
40	178	268	619	180
45	178	268	619	180

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 0,312%

D.S. : déviation standard : 0,209%

REVETEMENT COMPLETE : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons		
	1	2	3
10	162	273	165
15	242	379	284
20	314	474	312
25	359	538	413
30	484	625	490
35	526	657	553
40	608	657	608
45	684	683	680
50	698	711	702
55	733	732	717
60	740	732	757
65	740	732	757
70	740	732	757

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 0,743%

D.S. : déviation standard : 0,013%

REVETEMENT MICRO CERAM : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons		
	1	2	3
10	92	99	132
15	249	564	584
20	350	802	798
25	465	990	1005
30	521	1158	1170
35	575	1220	1271
40	614	1287	1336
45	650	1330	1405
50	657	1376	1445
55	660	1401	1488
60	662	1415	1516
65	662	1425	1579
70	662	1427	1550
75	662	1427	1562
80	662	1427	1562

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 1,217%

D.S. : déviation standard : 0,485%

REVETEMENT TICONVEST : Expansion de prise en microns

Temps (minutes)	Echantillons					
	1	2	3	4	5	6
10	522	438	368	177	103	115
15	590	500	491	300	267	295
20	708	534	518	358	365	395
25	795	534	518	385	392	422
30	795	534	518	392	403	431
35	795	542	518	405	408	443
40	800	542	520	405	408	443
45	800	542	520	405	408	443
50	800	542	520	405	408	443
55	0	542	520	405	408	443
60	800	542	520	405	408	443

x : expansion de prise moyenne en pourcent : 0,520%

D.S. : déviation standard : 0,149%

Valeurs obtenues lors des tests d'expansion de prise des revêtements

Code	Aurovest	Ceramigold	Ceramvest	Complete	Microceram	Ticonvest
1	1845	661	178	740	662	800
2	1890	650	271	732	1427	542
3	1892	679	619	757	1562	520
4			180			405
5						408
6						443
x%	1,876 %	0,663 %	0,312 %	0,743 %	1,217 %	0,520 %
D.S. %	0,027 %	0,015 %	0,209 %	0,013 %	0,485 %	0,149 %

BIBLIOGRAPHIE

I. Alliages

1. ALLAN F.C. et ASGAR K. : Reaction of Co-Cr casting alloy with investment. J. Dent. Res. 45 : 1516-28, 1966.
2. ASGAR K. et al. : A new alloy for partial denture J. Prost. Dent. 29(1) : 36-43, 1970.
3. BRENDLINGER D. et TARSITANO J. : Generalized dermatitis due to sensitivity to a Co-Cr removable partial denture. Lancet 1 : 392-4, 1969.
4. BUNISSET P. : Contribution à l'utilisation des alliages Ni-Cr en prothèse fixe coulée. Thèse, faculté de chirurgie dentaire Aix-Marseille 1972.
5. CHAUSSIN G. et HILLY G. : Métallurgie : alliages métalliques. Edit. Dunod, Paris 1963.
6. CHRISTENSEN G.J. : Marginal fit of gold inlay castings. J. Prosth. Dent. 16(2) : 297-305, 1966.
7. CIVJAN S. et al. : Effect of heat treatment on mechanical properties of 2 Ni-Cr based casting alloys. J. Dent. Res. 51 : 1537-45, 1972.
8. COLLET H.A. : Casting Cr-Co alloys in small laboratories. J. Prosth. Dent. 21 (2) : 216-26, 1969.
9. COMMUNAL P. : Etude structurale d'alliages Ni-Cr pour prothèses dentaires : importance des conditions d'élaboration et des additions mineures métalloïdiques. Résumé de thèse dans inform. Dent. no 2, 1974.
10. CRAIG R.G. : Dental materials Review. R.C. Craig edit. Univers. of Michigan, 1977.
11. DRADDY R. : Co-Cr alloy pontics for fixed partial dentures. J. Prosth. Dent. 25 : 638-41, 1971.
12. EARNSHAW R.G. : Co-Cr alloys in dentistry. Brit. Dent. J. 101 : 67-75, 1956.
13. EUDIER M. : Les alliages dentaires. Collect. Que sais-je ? vol. 173.
14. GUY A. : Physical metallurgy for engineers. Addison-Wesley Publ. Co, 1962.
15. HARCOURT H. et al. : The properties of Ni-Cr casting alloys containing Tsoron and Silicon. Brit. Dent. J. 129(8) : 419-23, 1970.
16. HANSON R.K. et PEDRICK G.R. : Ni-Cr marginal approximation compared to high temperature casting gold. Non publié.
17. HARDY H.L. et al. : Beryllium disease : a continuing diagnostic problem. Amer. J. Med. Sci. 242 : 150-5, 1961.
18. HEATH J. et al. : Carcinogenic properties of wear particles from prostheses made in Cr-Co alloy. Lancet 1 : 544-6, 1969.
19. HINMANN R.W. et al. : Factors affecting airborne Beryllium concentrations in dental spaces. J. Prosth. Dent. 33(2) : 210-5, 1975.
20. JANTZEN J. : A new Ti-containing Cr-Co alloy for dentistry. Chir. Dent. France 41(65) : 47-9, 1971.

21. JOHNSON W. : Some mechanical properties of Ni-Cr dental alloys. J. Dent. Res. 52(5) : 972, abstract, 1973.
22. JONES M.D. et al. : Television micromasurement of vented and non-vented cast crown marginal adaptation. Dent. clin. of N. Amer. 15(3) : 667-77, 1971.
23. LEINFELDER K. et O'BRIEN W. : Physical properties of a Ni-Cr alloy for enamel veneering. J. Dent. Res. 50(2) : 508, 1971.
24. MAC LEAN J.W. et SCED I.R. : Bonding of porcelain to metal I. The gold alloy porcelain bonding. II. The base metal alloy. porcelain bonding. Trans. 8 J. of the Brit. Ceramic Soc. vol. 72, no 5 : 229-38, 1973.
25. MAC LEAN J.W. et MOFFA J. : Reader's round table. J. Prosth. Dent. 31 : 691-4, 1974.
26. MOFFA J. et al. : An evaluation of non precious alloys for use with porcelain veneers. I. Physical properties. II. Industrial safety and bio compatibility. J. Prosth. Dent. 30(4) : 424-41, 1973.
27. MOHAMED H.A. : A new dental Co alloy system strenghtened by intermetallic coumpound of Ta. These : Univers. of Michigan, 1971.
28. MOHAMED H.A. et ASGAR K. : A new dental superalloy system. parts I, II, III : J. Dent. Res. 52(1) : 136-59, 1973. part. IV : J. Dent. Res. 52(4) : 744-9, 1973. Part. V : J. Dent. Res. 53 : 7-14, 1974. Part VI : J. Dent. Res. 53 : 379-84, 1974.
29. MOHAMED H.A. et al. : Applications of non precious alloys to crowns and bridges procedures. J. Canad. Dent. Assoc. 11 : 733-40, 1973.
30. NIELSEN J.P. : Basic metallurgy of dental casting alloys. Nat. Bur. of Standards, Special. Public. 354.
31. NITKIN D.A. : An evaluation of alternative alloys to type III gold for use in fixed prosthodontics. Thèse : univers. of Michigan, 1974.
32. OGOLNIK R. et KLEINFELDER S. : Etude d'un alliage céramo-métallique Ni-Cr entièrement non-précieux. L'Inform. Dent. 36 : 19-24, 1974.
33. PADDON J. et WILSON A. : Comparison and clarification of Cr-Co dental casting alloys. J. Dent. Res. 52(2) : 1275 abstract, 1973.
34. PEKTON F. et CRAIG R.G. : Restorative dental materials. 5th Edit. FLOsby Edit., 1975.
35. PHILLIPS R.W. : Science of dental materials. 7th Edit. W.B. Saunders & Co, 1973.
36. REY H. : Alliages dentaires à base de Co. Pos. XV no 1407.
37. ROWE A.P. et al. : Effect of Ta additions to a Co-Cr-Ni base alloy. J. Dent. Res. 53 : 325-33, 1974.
38. SAINT-SAUVEUR M. : les stellites. Pos. XV no 1408.
39. SOUMEIRE J. et BOURRELY G. : Réflexions sur les problèmes posés par l'utilisation des alliages Ni-Cr coulés en prothèse conjointe. Les cahiers de protèse, 73-88, juill. 1975.
40. SUFFERT L. et MAHLER D. : Reproducibility of gold castings made by present day dental casting technics. J. of Dent. Amer. Assoc. 50 : 1-6, 1955.
41. TUCILLO J.J. et NIELSEN J.-P. : Physical and chemical properties of Jel-Span, a new alloy for the porcelain-metal technic. J.F. Jelenko & Co, 1970.
42. UHLIG H.H. : Corrosion and Protection. Edit. Dunod, Paris, 1970.
43. VAN VLACK L.H. : Elements of materials science. Addison-Wesley Publ. Co, 1964.
44. VERGE J. : Contribution à l'étude de la coulée de précision. Thèse 233; Edit. Médecine et Hygiène, Genève, 1966.

45. WALD F. et COCKS F. : Investigation of Cu-Mn-Ni alloys for dental purposes. *J. Dent. Res.* 50(1) : 48-59, 1971.
46. WIRTHNER J.D. : Resistance au ternissement de quelques alliages dentaires. Thèse 322; Edit. Médecine et Hygiène, Genève, 1976.
47. WIRTHNER J.D. : Fiche technique, Cendres et Métaux, 1977.
48. WIRTHNER J.D. : Fiche technique, Métaux Précieux, 1977.

II. Revêtements

49. ASGAR K. et al. : The behavior and measurement of hygroscopic expansion of dental casting investments. *J. Dent. Res.* 33(4) : 519-30, 1954.
50. ASGAR K. et al. : Hygroscopic technic for inlaid casting using controlled water additions. *J. Prosth. Dent.* 5(5) : 711-24, 1955.
51. CUSTER F. et DE SALVO J.C. : The accuracy of casting procedure by various investments. *J. Prosth. Dent.* 19 : 273-80, 1968.
52. DELGADO V. et PEYTON F. : The hygroscopic setting expansion of a dental casting investment. *J. Prosth. Dent.* 3(3) : 423-33, 1953.
53. DOOTZ E. et al. : A rapid gelling shell casting investment. *Precision Metal*, Nov. 1966.
54. DOOTZ E. et al. : Simplification of the Cr-Co partial denture casting procedure. *J. Prosth. Dent.* 17(5) : 464-71, 1967.
55. JONES D.W. : Thermal analysis and stability of dental investments. *J. Prosth. Dent.* 18 : 234, 1967.
56. LANDGREN N. et PEYTON F. : Hygroscopic expansion of some casting investments. *J. Dent. Res.* 19(4) : 469-81, 1950.
57. MABIE C.P. : Petrographic study of the refractory performance of highfusing dental alloy investments. I. High-fired phosphate-bonded investments. *J. Dent. Res.* 52(1) : 96-110, 1973. II. Silica-bonded investments. *J. Dent. Res.* 52(4) : 758-73, 1973.
58. MABIE C.P. : Adhesive refractory protective casting for investment casting. *J. Dent. Res.* 53(5) : 1181-8, 1974.
59. MAHLER D. : Influence of various factors on the effective setting expansion of investments. *J. Prosth. Dent.* 13 : 365, 1965.
60. TETERUCK W. et MUMFORD G. : The fit of certain dental castings using different investing materials and technics. *J. Prosth. Dent.* 16 : 910-27, 1966.
61. FRIBI M. : Contribution à l'étude de l'expansion des revêtements à haute température. Thèse : Univers. de Toulouse III., 1976.
62. FRIBI M. : The Thermotrol technician, vol. 28(5), nov-déc. 1974, J.F. Delenko and Co.

